

# Keramische Membranen auf Basis von LPS-SiC: Schlickerentwicklung und Beschichtungsverfahren

Von der Fakultät Maschinenwesen

der

Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

angenommene Dissertation

Dipl.-Ing. Piwonski, Michael

geb. am: 29. Mai 1969 in Rendsburg

Tag der Einreichung: 18. Mai 2005

Tag der Verteidigung: 13. Dezember 2005

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Waldemar Hermel

Prof. Dr.-Ing. habil. Christos G. Aneziris

Prof. Dr. rer. nat. habil. Eberhard Müller

Prof. Dr.-Ing. Bernd Kieback

Vorsitzender der Prüfungskommission



## **Vorwort**

Das Zustandekommen dieser Arbeit wäre ohne die Unterstützung vieler Personen nicht möglich gewesen. Die experimentellen Arbeiten fanden während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer IKTS statt. Sie legten den Grundstein für diese Arbeit. Daher möchte ich zuerst Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Waldemar Hermel, dem ehemaligen Institutsleiter, für das entgegengebrachte Vertrauen und für die Betreuung meiner Dissertation danken.

In einem sehr guten Arbeitsklima habe ich vielseitige Unterstützung von meinen Kollegen im IKTS erfahren. Mein Dank gilt insbesondere den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der beiden Arbeitsgruppen Siliciumcarbidkeramik und Partikeltechnologie & Umweltverfahrenstechnik.

Für die fachlichen Diskussionen und die wertvollen fachlichen Hinweise möchte ich sowohl Herrn Dipl.-Krist. Jörg Adler als auch Herrn Dr. rer. nat. habil. Matthias Herrmann ganz herzlich danken. Auch nach meiner Beendigung meiner Tätigkeit am IKTS hatten beide immer ein offenes Ohr für mich.

Weiterhin danke ich Prof. Dr.-Ing. habil. Christos G. Aneziris sowie Professor Dr. rer. nat. habil. Eberhard Müller für die Übernahme des Koreferates.

Dem Ruf der Industrie folgend erfolgte die schriftliche Ausarbeitung der Arbeit erst in Stuttgart. Ich möchte mich an dieser Stelle herzlich bei Melanie für die moralische Unterstützung und die Geduld bedanken, die mir halfen, Beruf und Dissertation unter einen Hut zu bekommen.

Stuttgart, Mai 2005



# 1 Inhalt

1	Inhalt	3
2	Einführung	7
3	Literaturübersicht	9
3.1	Siliciumcarbid (SiC)	9
3.1.1	Markt	9
3.1.2	Vorkommen und Herstellung von Siliciumcarbid	10
3.1.3	Eigenschaften von Siliciumcarbid	11
3.1.4	Qualitäten von SiC-Keramiken sowie Einstellung von Porosität	13
3.2	Keramische Membranen und Beschichtungsmethoden	28
3.2.1	Einsatzgebiete und Anwendungen	28
3.2.2	Materialien	31
3.2.3	Aufbau	33
3.2.4	Beschichtungsverfahren	33
3.3	Stabilisierung wässriger keramischer Suspensionen	42
3.3.1	Allgemeines	42
3.3.2	Stabilisierung wässriger Systeme über das Zetapotential	44
3.4	Zusammenfassung und Motivation	47
4	Experimentelle Methoden	48
4.1	Herstellung der Substrate	48
4.2	Pulver- und Schlickercharakterisierung	48

4.3	Schlickerherstellung	49
4.4	Beschichtungsverfahren	51
4.4.1	Druckfiltration	51
4.4.2	Elektrophoretische Deposition (EPD)	53
4.4.3	Tauchbeschichtung	54
4.4.4	Transfertapes	55
4.5	Thermische Behandlungen und Analysen	56
4.6	Charakterisierung der Substrate und Membranen	57
4.7	Bestimmung von Messwerten, Mittelwerten und Fehlern	61
5	Ergebnisse	63
5.1	Charakterisierung der Substrate	63
5.2	Schlickerentwicklung	63
5.2.1	Charakterisierung der Pulver	63
5.2.2	Entwicklung des Beschichtungsschlickers	66
5.3	Beschichtungsverfahren	75
5.3.1	Elektrophorese	75
5.3.2	Druckfiltration	76
5.3.3	Tauchbeschichtung (Dip-Coating)	83
5.3.4	Transfertapes	85
5.4	Charakterisierung der Membranen	88
5.4.1	Permeabilitätsuntersuchungen	88
5.4.2	Rauhtiefe	89

5.4.3	Porosimeter	91
5.4.4	Porometer	92
6	Diskussion	96
6.1	Pulvercharakterisierung und Schlickerentwicklung	96
6.1.1	Pulvercharakteristika	96
6.1.2	Elektrostatische Stabilisierung des Schlickersystems	97
6.1.3	Einfluss der Schwerkraft (Sedimentation)	100
6.2	Membranherstellung und Charakterisierung	104
6.2.1	Elektrophorese	104
6.2.2	Tauchbeschichtung	106
6.2.3	Druckfiltration	106
6.2.4	Transfertapes	112
6.2.5	Methodenvergleich	113
7	Zusammenfassung und Ausblick	118
8	Literatur	120
9	Anhang	133
9.1	Ermittelte Rohdichte und offene Porosität der Substrate	133
9.2	Ermittelte Schichtdicken bei der Druckfiltration	138
9.3	Ermittelte Schichtdicken bei der Tauchbeschichtung	140
9.4	Ermittelte Schwindungen mit Transfertapes	141
9.5	Daten der Permeabilitätsmessungen	143
9.6	Ermittelte Werte der Rautiefenmessung	144

9.7	Ermittelte Werte der Porometermessungen	145
9.8	Aufnahmen von Membranschichten	146
9.9	Liste der Sonderzeichen, Symbole und Abkürzungen	151
9.10	Abbildungsverzeichnis	154
9.11	Tabellenverzeichnis	157
9.12	Gleichungsverzeichnis	158



## 2 Einführung

Die Filtration ist ein verbreitetes Verfahren, um in technischen Prozessen Stoffgemische zu trennen. Dabei hat sich die Filtration mit Membranen zu einem Standardverfahren entwickelt [Rip 1992]. In der Anwendung werden hohe Anforderungen an die Filterwerkstoffe gestellt. Eine sehr wichtige Anforderung ist die Korrosionsstabilität. Korrosionsstabile Werkstoffe sind unter anderem in der Chemischen Industrie oder in der Lebensmittelindustrie von besonderem Interesse, wo aggressive Medien in der Produktion und bei der Reinigung eingesetzt werden.

Siliciumcarbid erfüllt diese Voraussetzungen. Die starke kovalente Bindung des Siliciums und des Kohlenstoffs führen zu einem hohen E-Modul, einer hohen Wärmeleitfähigkeit, einer großen Härte und einer hohen Korrosionsbeständigkeit [Her 2003, Leh 1991; Sch 2000; Sha 1991; Sib 1991]. Aufgrund dieser Eigenschaften konnte sich Siliciumcarbid als reines Material in Form von sogenanntem rekristallisiertem Siliciumcarbid (R-SiC) für Dieselpartikelfilter etablieren [Ohn 2000, Sto 1993]. Darüber hinaus findet R-SiC nur wenig Anwendung in der Membranfiltration. Die Ursache hierfür liegt in der Schwierigkeit, Membranen mit definierter Porenstruktur aus reinem Siliciumcarbid herzustellen. Feinporöse Strukturen mit Porengrößen im Bereich vom 2 µm sind in der Literatur beschrieben [Kri 1999], allerdings mit einer R-SiC typischen, unregelmäßigen Porenstruktur. Aufgrund dieser Schwierigkeiten ist keramisch gebundenes Material auf dem Filtermarkt verbreitet. Hier wird das Siliciumcarbid mit einer silikatischen Phase gebunden. Allerdings werden die Eigenschaften von dieser Bindephase bestimmt [Alv 1997, Her 2001, Len 1999, Pet 1993]. Die hervorragende Korrosionsstabilität des Siliciumcarbids kann bei diesen Materialien nicht ausgeschöpft werden. Erst Entwicklungen des Fraunhofer IKTS ermöglichten die Sinterung von porösem Siliciumcarbid mit kontrollierbarer Porengröße und hohem Porenvolumen [Adl 1997]. Dazu werden Schleifmittelkörnungen des Siliciumcarbids mit Hilfe einer flüssigen Phase versintert. Der Werkstoff wird auch als poröses Liquid Phase Sintered Silicon Carbide (LPS-SiC) bezeichnet. Als Additivsystem dient eine Mischung aus Yttriumoxid und Aluminiumoxid, die beim Abkühlen sehr stabiles Yttrium-Aluminium-Granat bildet.

Für die Konstruktion von Membranfiltern ist es unerlässlich, sogenannte asymmetrische Strukturen aufzubauen, um bei der Filtration nur einen geringen Druckverlust zu erleiden. Unter einer asymmetrischen Struktur ist ein grobporöses Substrat zu verstehen, auf das dünne, feinporige Schichten aufgebracht wurden. Damit kommt nicht nur dem Werkstoff, sondern auch dem Herstellungsverfahren eine große

Bedeutung zu. Beide sind für die Eigenschaften des späteren Membranfilters entscheidend. In dieser Arbeit wird daher untersucht, im Werkstoffsystem LPS-SiC Membranen als Grundstein für asymmetrische Filterstrukturen aufzubauen.

Für die schlickerbasierten Methoden ist die Entwicklung eines geeigneten Beschichtungsschlickers Voraussetzung. Daher beschäftigt sich diese Arbeit im ersten Teil mit der elektrostatischen Stabilisierung aller Pulver (Siliciumcarbid, Aluminiumoxid und Yttriumoxid) in einem wässrigen System. Dazu wird ein Ansatz verfolgt, der auf den Einsatz von organischen Hilfsstoffen verzichtet.

Weiterhin beschäftigt sich diese Arbeit mit der Weiterentwicklung bestehender Verfahren für den Aufbau asymmetrischer Strukturen. Im Mittelpunkt steht dabei die Druckfiltration. Darüber hinaus wird mit sogenannten Transfertapes eine neue Methode zur Membranherstellung betrachtet.

Im dritten Teil der Arbeit werden die untersuchten/entwickelten Methoden vergleichend gegenübergestellt. Das Hauptaugenmerk wird auf die Homogenität der hergestellten Membranen gelegt. Anhand der Untersuchungsergebnisse wird ein geeignetes Verfahren zur Realisierung asymmetrischer Filterstrukturen identifiziert.

### **3 Literaturübersicht**

In den folgenden Abschnitten wird der Stand der Fachliteratur zu den in dieser Arbeit betrachteten Themenbereichen dargestellt. Zuerst wird auf den Kenntnisstand hinsichtlich der SiC-Werkstoffe eingegangen. Im Anschluss daran werden die Membrantechnik und -herstellung, sowie die Stabilisierung keramischer Schlickersysteme beleuchtet.

#### **3.1 Siliciumcarbid (SiC)**

Siliciumcarbid (SiC) ist ein synthetisch hergestelltes Material, das sehr hart und spröde ist. Aus diesem Grund wird es in Pulverform großtechnisch als Schleifmittel eingesetzt. Es kann zu Pulverkörpern geformt und durch geeignete Wärmebehandlung in feste Komponenten und Bauteile überführt werden. Aus diesen Gründen zählt Siliciumcarbid zur Klasse der keramischen Werkstoffe, im Speziellen zu den Nichtoxidkeramiken. Um die Bedeutung des LPS (Liquid Phase Sintered)-SiC herauszuarbeiten, ist es wichtig, die bestehenden Verfahren der Fabrikation von Siliciumcarbidkeramik vorzustellen.

In dieser Arbeit werden Membranen aus Siliciumcarbid betrachtet, die sich durch eine definierte Porengröße auszeichnen. Die gezielte Einstellung von Porosität ist mit dem Herstellungsverfahren der Siliciumcarbidkeramik eng verknüpft. Daher wird nachfolgend auf die Möglichkeiten eingegangen, Poren in den verschiedenen Siliciumcarbidarten zu generieren.

##### **3.1.1 Markt**

Die Herstellung von Siliciumcarbid erfolgt in großen Tonnagen. Die Haupteinsatzgebiete von Siliciumcarbid sind die Verwendung als Schleifmittel, als Legierungszuschlag sowie als Feuerfestmaterial in der Stahlindustrie. So belief sich nach Hughes allein der amerikanische Markt für Siliciumcarbidpulver 1998 auf insgesamt 300.000 Tonnen [Hug 1999], davon 200.000 Tonnen allein für die Stahlindustrie. Laut Schwetz ergab sich für den Weltmarkt von Siliciumcarbid im Jahr 2000 ein Wert von 700.000 t [Sch 2000].

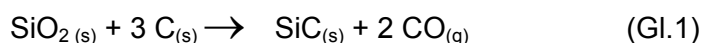
Der Markt für Siliciumcarbid als Strukturwerkstoff ist dagegen sehr viel kleiner. Dennoch ist dieser Markt im Wachstum begriffen, nicht zuletzt aufgrund des gestiegenen Bedarfs an korrosions- und abrasionsstabilen Materialien. Ein Beispiel ist die Anwendung von porösem Siliciumcarbid als Dieselrußfilter. Aufgrund verschärfter gesetzlicher Abgasnormen besteht ein Zwang, Filter in der Kraftfahrzeugtechnik zur

Abgasreinigung von Dieselfahrzeugen einzusetzen. Siliciumcarbid besitzt aufgrund seiner hervorragenden Wärmeleitfähigkeit und seiner starken Korrosionsbeständigkeit klare Vorteile gegenüber den bisher bestehenden Werkstoffkonzepten (Corderit oder Sintermetalle) der Dieselußfiltration.

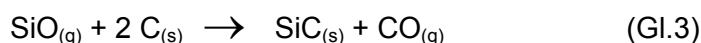
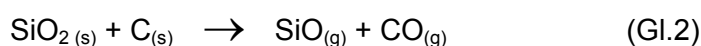
Ein weiteres Einsatzgebiet ist in der Mikroelektronik zu sehen, da es als Halbleiter mit großer Bandlücke Anwendungen bis zu Temperaturen von 800°C erlaubt [Neu 1995]. Allerdings ist hier die Herstellung von einkristallinen, hochreinem Material sehr aufwendig und teuer. Für das Jahr 1995 wurde der Markt für mikroelektronische Komponenten auf 300 Mio. US-Dollar mit steigender Tendenz geschätzt [Neu 1995]. Dennoch behält bezogen auf die Tonnagen Siliciumcarbid seine größte Bedeutung als Zuschlagstoff, Schleifmittel und als Material für Strukturkeramiken. Die Herstellung der entsprechenden Ausgangspulver ist im Folgenden beschrieben.

### 3.1.2 Vorkommen und Herstellung von Siliciumcarbid

Siliciumcarbid besteht zu 70,05 Masseprozent aus Silicium (Si) und zu 29,95 Masseprozent aus Kohlenstoff (C). Es ist die einzige Phase im binären System Si – C. Im geschlossenen System bei einem Druck von 1 bar und bei einer Temperatur von 2830±40°C zersetzt sich Siliciumcarbid inkongruent in Graphit und in eine siliciumreiche Schmelze. In offenen Systemen beginnt die Zersetzung des Siliciumcarbids ab zirka 2300 °C, wobei Silicium abdampft und Graphit zurückbleibt [Kle 1993]. Siliciumcarbid kommt zwar in der Natur vor, jedoch in äußerst geringen Mengen. Es wurde von Moissan in Meteoriten [Moi 1905] entdeckt. Weitere Funde in der Erdkruste folgten später. Siliciumcarbid ist erstmals im 19. Jahrhundert von mehreren Forschern synthetisiert worden, begonnen mit Berzelius [Ber 1824], und wiederentdeckt von Despretz [Des 1849], Schürzenberger [Sch 1881] und Moissan [Moi 1900]. Ab 1891 hat Acheson begonnen, es großtechnisch herzustellen [Ach 1892,1893,1894,1896]. Dazu werden Petrolkoks und hochreiner Quarzsand gemischt. In diese Mischung wird eine Elektrode aus Graphit eingebettet. Durch elektrischen Strom wird der Graphitkern auf Temperaturen zwischen 2300 und 2500°C erhitzt. Es erfolgt eine carbothermische Reduktion von SiO<sub>2</sub> zu SiC nach der folgenden endothermischen Reaktion [Ruf 1935]:



Die Reaktionsgleichung setzt sich aus den folgenden zwei Teilreaktionen zusammen:



Dabei entsteht um den Graphitkern herum eine sogenannte Siliciumcarbidwalze. Die Qualität wird von Verunreinigungen bestimmt. Sie hängt von der Entfernung zum Kern ab; je dichter das Siliciumcarbid dem Kern ist, desto reiner ist es. Nach der Reaktion schließt sich ein Zerkleinerungs- und Mahlprozess an. Überschüssiger Kohlenstoff wird durch Glühen entfernt [Kri 1989]. Aufgrund der großen Härte des Siliciumcarbids entstehen beim Brechen und Mahlen metallische Verunreinigungen, die durch Salzsäure aufgelöst werden [Kri 1989]. Bei Bedarf kann oberflächliches  $\text{SiO}_2$  durch Flusssäure entfernt werden [Kri 1989].

Siliciumcarbid existiert in verschiedenen Polytypen; es sind zirka 180 Polytypen bekannt, die sich in ihrer Stapelfolge unterscheiden. Die Notation der Polytypen wurde von Ramsdell [Ram 1947] eingeführt (vergleiche Tabelle 1). Die Zahl gibt die Anzahl der Lagen pro Stapelfolge wieder, der Buchstabe die Symmetrie. Die Niedertemperaturmodifikation  $\beta$ -SiC ist identisch mit dem einzigen kubischen Polytyp 3C. Alle anderen Polytypen werden unter der Hochtemperaturmodifikation  $\alpha$ -SiC zusammengefasst [Sri 1997]. In technischem Siliciumcarbid sind nur wenige Polytypen von Bedeutung. Die wichtigsten Polytypen sind die kubische Struktur 3C, die hexagonalen Strukturen 4H und 6H sowie die rhomboedrische Struktur 15R. Die Anteile der Polytypen hängen zum einen von der Herstellungstemperatur ab. Zum anderen bestimmen Dotierungen und Verunreinigungen das Mengenverhältnis der Polytypen [Lun 1948].

Tabelle 1: Übersicht über die wichtigsten Polytypen des Siliciumcarbids [Kri 1989]

Modifikation	Polytyp nach Ramsdell	Symmetrie	Stapelfolge
$\beta$ -SiC	3C	kubisch	<u>ABC</u> ABC
$\alpha$ -SiC	2H	hexagonal	<u>AB</u> AB
$\alpha$ -SiC	4H	hexagonal	<u>ABAC</u> ABAC
$\alpha$ -SiC	6H	hexagonal	<u>ABCACB</u> ABCACB
$\alpha$ -SiC	15R	rhomboedrisch	<u>ABC</u> BACABACBCACBAB

### 3.1.3 Eigenschaften von Siliciumcarbid

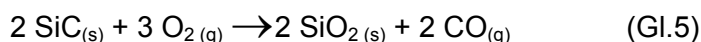
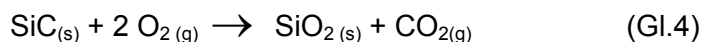
Siliciumcarbid wird schon seit Jahren als Werkstoff eingesetzt. Der starke kovalente Charakter der Si – C Bindung (kovalenter Bindungsanteil: 88 Prozent) führt zu einer Kombination von Eigenschaften wie unter anderem hoher E-Modul, hoher Wärmeleitfähigkeit, Korrosionsstabilität und großer Härte. Nach Titandiborid ( $\text{TiB}_2$ ), kubischem Bornitrid (c-BN) und Diamant ist Siliciumcarbid der härteste bekannte Werkstoff. Tabelle 2 gibt einen Überblick.

Tabelle 2: Eigenschaften von Siliciumcarbid. Quellenangaben: Siehe Fußnoten unter der Tabelle.

Eigenschaften	Kennwerte
Dichte ( $\alpha$ -SiC) <sup>a</sup>	3,21 kg/m <sup>-3</sup> ·10 <sup>-3</sup>
E-Modul <sup>a</sup>	200 .. 480 GPa
Vickers Härte <sup>d</sup>	25 GPa (zum Vergleich: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 14 GPa)
Spezifische Wärmekapazität (293 K) <sup>b</sup>	0,67 Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Spezifische Wärmekapazität (1273 K) <sup>b</sup>	1,27 Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Wärmeleitfähigkeit (293 K) <sup>b</sup>	150 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Wärmeleitfähigkeit (1673 K) <sup>b</sup>	54 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Wärmeausdehnungskoeffizient <sup>b</sup>	4,5 .. 5 · 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> (300-1773 K)
Bandlücke <sup>b,c</sup>	3C            4H            6H            zum Vergleich Si
	2,3 eV        3,2 eV        3,0 eV            1,1 eV
Spezifischer elektrischer Widerstand <sup>b</sup>	0,1 – 1,0 · 10 <sup>12</sup> Ωcm

a: Leh 1991; b: Sch 2000; c: Sha 1991; d: Sib 1991

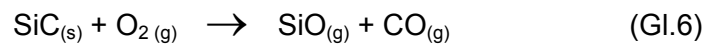
Unter den keramischen Werkstoffen zählt Siliciumcarbid zu den korrosionsstabilsten Materialien. Es widersteht dem korrosiven Angriff in heißen, konzentrierten Säuren und Laugen, konzentrierten Salzlösungen und organischen Lösungsmitteln, weshalb das Material für den chemischen Apparatebau interessant ist. Nur in geschmolzenen Alkalisalzen und in vielen Metallschmelzen, zum Beispiel Stahl, ist es nicht beständig. Thermodynamisch betrachtet, ist Siliciumcarbid bei Präsenz von Sauerstoff instabil und müsste sich nach den Gleichungen 4 und 5 zu SiO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> bzw. CO zersetzen.



Das Siliciumcarbid bildet jedoch eine dichte, wenige Nanometer dünne oxidische Passivierungsschicht aus, die es schützt. Untersuchungen an Siliciumcarbidpulvern haben gezeigt, dass die oxidische Schicht im Prinzip schalenartig aufgebaut ist [Kam 2001]. Ausgehend von Siliciumcarbid als Kern, folgt eine oxycarbidische Phase der Zusammensetzung SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, auf der wiederum die reine Siliciumdioxidphase als äußere Schicht folgt. Die Dicke der Passivierungsschicht variiert je nach Pulver zwischen 0,8 und 2,3 Nanometern. Allerdings schwanken in Abhängigkeit von Pulvertyp und Herstellung die Dickenverhältnisse zwischen der Oxycarbid- und der Siliciumdioxidphase sehr [Kam 2001]. Die Oxidation des Siliciumcarbids hat auch maßgeblichen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften. Oberflächliches Siliciumdioxid bildet mit Wasser Hydroxyl (OH)-Gruppen, die das Material hydrophil einstellen [Tar 1998, Jun 2002]. Tartaj et al. haben aber nachgewiesen, dass

Siliciumcarbid einen hydrophoben Charakter annehmen kann [Tar 1998]. Es ist dann hydrophob, wenn entweder sehr viel freier Kohlenstoff auf der Oberfläche vorhanden ist, oder aber die äußerste Siliciumdioxidschicht entfernt wurde, zum Beispiel durch Ätzen mit Flusssäure.

Ab zirka 700°C beginnt Siliciumcarbid einem  $\sqrt{t}$ -Gesetz folgend zu oxidieren [Sch 1979 I]. Gleichzeitig passiviert es sich dabei. Je nach Qualität, d.h. je nach Art und Gehalt an Sinteradditiven, kann Siliciumcarbid bei Temperaturen bis zu 1600°C eingesetzt werden. Ab zirka 1600 °C beginnt es gemäß Gleichung 6 aktiv zu oxidieren.



Weiterhin ist Siliciumcarbid ein Verbindungshalbleiter mit großer Bandlücke. Dotierungen machen es elektrisch leitfähig. Wie beim Silicium wirken Elemente der III. Hauptgruppe als Akzeptoren (p-leitendes SiC), zum Beispiel Aluminium oder Bor, und Elemente der V. Hauptgruppe (zum Beispiel Stickstoff) als Donatoren (n-leitendes SiC). Die elektrische Leitfähigkeit kann entweder über die Dotierung des Grundmaterials bei der Synthese, oder durch Sinteradditive entlang der Korngrenzen gezielt beeinflusst werden. Ihle [Ihl 2004] hat in seiner Dissertation bewiesen, dass mit porösem Siliciumcarbid bei geeigneter Additivwahl und -menge über einen weiten Temperaturbereich eine nahezu konstante, sehr hohe elektrische Leitfähigkeit einstellbar ist.

### 3.1.4 Qualitäten von Siliciumcarbidkeramiken sowie Einstellung von Porosität

Poröse Keramiken mit definierter Porosität, d.h. gezielte Porenverteilung mit möglichst großem offenem Porenvolumen, werden üblicherweise durch Sintern eng fraktionierter Pulver erzeugt. Durch Bildung von Sinterhälsen entsteht ein durchgängiges Porennetzwerk wie in Abbildung 1 illustriert [Adl 1997]. Die Porengröße kann dabei reproduzierbar über die mittlere Korngröße des Pulvers eingestellt werden. Es ergeben sich typischerweise Porenvolumina im Bereich zwischen 35 und 40 Prozent, dabei ist die Porosität umso höher, je enger das eingesetzte Kornband ist.

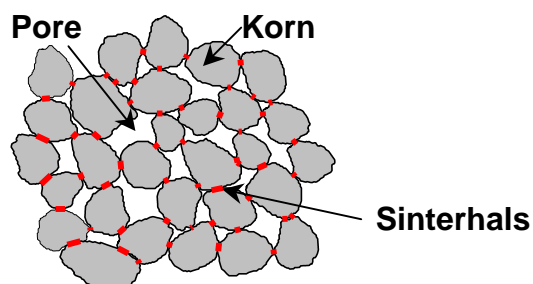


Abbildung 1: Schematische Struktur einer porösen Kornkeramik.

Ohne weitere Zusätze lassen sich auf diese Weise oxidische Keramiken mit starkem ionischen Bindungsanteil, zum Beispiel Korund, sintern. Der starke kovalente Charakter der Si – C Bindung hemmt die Diffusion und erschwert dadurch die Sinterung. Daher wird entweder in Temperaturbereichen nahe der Zersetzungstemperatur gesintert. Eine andere Möglichkeit ist, die Sintertemperatur durch den Einsatz von Additiven zu senken. Diese Umstände erschweren die kontrollierte Einstellung der Porosität in Siliciumcarbidkeramiken. Es existieren verschiedene Qualitäten von Siliciumcarbidkeramiken, die sich in ihren Eigenschaften und Randbedingungen bei der Sinterung unterscheiden. Je nach Qualität unterscheiden sich auch die Möglichkeiten, poröses Siliciumcarbid herzustellen.

#### **3.1.4.1 Precursor abgeleitetes Siliciumcarbid**

Die Forschung und Entwicklung im Bereich der Polymerchemie haben siliciumbasierte Polymere hervorgebracht. Für das Herstellen von Keramiken stellen Polysiloxane und Derivate die wichtigste Klasse da. Werden diese unter Schutzgasatmosphäre bei hohen Temperaturen pyrolysiert, kann Siliciumcarbid gebildet werden. Die Pyrolyse ist jedoch mit einer sehr großen Schwindung verbunden, so dass ohne Füllstoffe keine monolithischen Körper zu realisieren sind. Klose [Klo 2001] gelang es jedoch, über Pyrolyse dünner Schichten aus Polysiloxanen bzw. Poly(methylchlor)borosilanen rissfreie Membranen aus Siliciumcarbid mit nanoskaligen Poren herzustellen.

#### **3.1.4.2 Keramisch gebundenes Siliciumcarbid (K-SiC)**

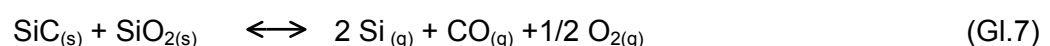
Unter keramisch gebundenem Siliciumcarbid versteht man poröse Siliciumcarbidkeramik, bei der die Körner über oxidische Phasen miteinander verbunden sind. Entwickelt wurde es als Feuerfestmaterial. Bei der Herstellung wird das Siliciumcarbidpulver mit Ton, Quarz oder Korund bzw. mit Mischungen aus diesen Komponenten vermengt und bei Temperaturen bis zu 1400°C gesintert. In manchen Fällen findet die Bindung auch über Borosilikatgläser statt [Len 1999, Ric 1999]. Die dabei entstehenden amorphen oder teilkristallinen alumosilikatischen bzw. borosilikatischen Phasen bilden Hälse zwischen den Siliciumcarbidkörnern. Die Morphologie der Siliciumcarbidkörner wird, abgesehen von oberflächlicher Oxidation, beim Sintern nicht verändert. Vorteil ist hier, dass beim Sintern keine Schwindung auftritt, was die Herstellung großformatiger Bauteile erleichtert. Als Nachteil kann gewertet werden, dass die Bindephase allein über die mechanischen und thermischen Eigenschaften entscheidet sowie die Korrosionsbeständigkeit limitiert [Fic 1997, Kap 1966, Was 1962]. Die herausragenden Eigenschaften des Siliciumcarbids,



insbesondere die Korrosionsbeständigkeit, werden nicht genutzt. K-SiC findet Einsatz in der Filtrationstechnik als Filterkerzenmaterial zur Heißgasreinigung in Kraftwerken [Alv 1997, Wes 1999]. Durch eine Optimierung der Bindephase ist es gelungen, das Kriechverhalten deutlich zu verbessern [Wes 1999]. Aber auch für die fest-flüssig Filtration sind kommerzielle Filter auf K-SiC Basis erhältlich [Pet 1993]. Deren Korrosionsstabilität entspricht dem Autor zufolge etwa der von rein oxidischen Materialien. Allerdings ist nicht klar, ob die Referenzmaterialien in diesem Vergleich nicht ebenfalls silikatisch gebunden waren. Da die Bindung über eine fremde Phase erfolgt, ist die Sintertemperatur in erster Näherung keine Funktion der eingesetzten Korngröße. Dadurch können feinskalige Siliciumcarbidschichten bei der gleichen Temperatur gesintert werden wie gröbere Pulver. Dieses erlaubt ein Cofiring unterschiedlich feiner Pulver in einem asymmetrischen Aufbau (vergleiche Kapitel 3.2.3). Auf dieser Grundlage wurden am Fraunhofer IKTS in Dresden kostengünstige keramische Membranen mit hoher Filterfläche entwickelt [Len 1999, Ric 1999]. Durch Prägen und Laminieren von Grünfolien, die einen asymmetrischen Schichtaufbau besitzen, ist es möglich, ein Modul mit großer Filterfläche aufzubauen. Durch die borosilikatische Bindung ist die Sintertemperatur relativ niedrig. Durch das Cofiring werden mehrere Brände gespart. So kann insgesamt ein Quadratmeterpreis nahe dem von Polymermembranen erreicht werden. Solche Membranen sind erfolgversprechend in Anwendungen, bei denen insbesondere Abrasionsbeständigkeit, und weniger Korrosionsbeständigkeit gefordert ist.

#### **3.1.4.3 Rekristallisiertes Siliciumcarbid (R-SiC)**

R-SiC ist die einzige Siliciumcarbidkeramik, die ohne jegliche Zusätze von Additiven gesintert wird. Der Grünkörper besteht hier aus zwei Siliciumcarbidpulverfraktionen. Bei der groben Fraktion handelt es sich typischerweise um ein enges Kornband von zirka 100 µm Korngröße [Fic 1995, Kri 1988 II, Wea 1978]. Die zweite Fraktion ist sehr viel feiner und reicht in den Submikrometer-Bereich. Nach Kriegesman [Kri 1986 I-II, 1988 I] wird bei der Sinterung, die bei Temperaturen bis zu 2500°C stattfindet, die feine Kornfraktion aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie allmählich sublimiert und an den Kontaktstellen der groben Partikel resublimiert. Die groben Körner wachsen dadurch zusammen und bilden Hälse aus. Es verbleibt eine Porosität im Sinterkörper. Als Mechanismus liegt kein Transport von Siliciumcarbidmolekülen in der Gasphase, sondern nach Kriegesmann vielmehr eine reversible Bildung von Gasen vor [Kri 1986 I, Kri 1988 I]:



Allerdings ist die beschriebene Präsenz von elementarem Sauerstoff auf Grund thermodynamischer Rechnungen eher kritisch zu betrachten [Ihl 2005 I-III]. Arbeiten im System LPS-SiC lassen die Reaktionen gemäß Gleichung 8 mit der Nebenreaktion der Gleichung 9 wahrscheinlicher erscheinen [Gra 1997, Mul 1991, Win 1999].

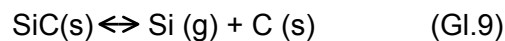
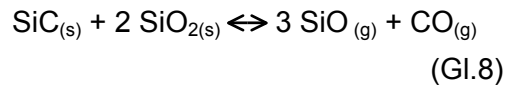
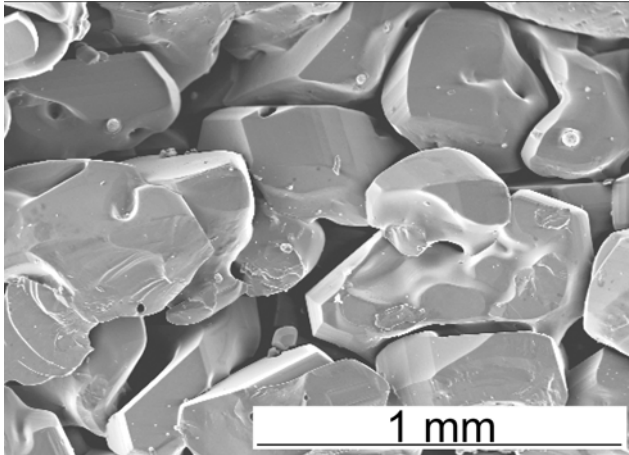


Abbildung 2: R-SiC Gefüge.

Da R-SiC-Körper rein aus Siliciumcarbid ohne weitere Additive bestehen, nimmt die Festigkeit mit steigender Temperatur nicht ab. Dieses, sowie die geringe thermische Masse, hat R-SiC zu einem der wichtigsten Brennhilfsmittel werden lassen. Ein Gefüge ist in der Abbildung 2 dargestellt. Kommerzielles Material weist eine Porosität zwischen 13 und 16 Prozent auf [Son 1997]. Diese geringen Porenvolumina sind durch die extreme bimodale Verteilung der Ausgangspulver bedingt. Es ergibt sich eine breite Porenverteilung mit einem mittleren Porendurchmesser größer als 30 µm. Da R-SiC rein arteigen gebunden ist, ist es am beständigsten hinsichtlich Korrosion. Zusätzlich ist es schwindungsfrei, was die Formgebung und Sinterung erleichtert. Als Trägermaterial für Heißgasfilterkerzen ist es daher schon untersucht worden [Wes 1999]. Auch als Substrat für Dieselpartikelfilter wird es eingesetzt. Ein konkretes Beispiel liefert Stobbe et al. [Sto 1993] mit einem Material mit Porengrößen von 40 µm. Problematisch ist die hohe Reaktivität feiner Siliciumcarbidpulver. Diese neigen zur Vergrößerung während des Rekristallisierungsprozesses, so dass Grenzen hinsichtlich der Einstellung feiner Poren gesetzt sind. Das kommerziell feinporigste Material stammt von der Firma Ibiden und wird ebenfalls für Dieselpartikelfilter eingesetzt [Ohn 2000]. Die Porengrößen liegen hier im Bereich von 8,5 µm. In den Artikeln von Passalacqua et al. [Pas 1996, Pas 1998] wird von einer Siliciumcarbidmembran aus einer Schleifmittelkörnung mit mittleren Korndurchmesser von 5 µm gesprochen. Allerdings wird in den genannten Veröffentlichungen kein Additivsystem erwähnt. Die genannte Sintertemperatur von 1500 °C lässt an einer additivlosen Siliciumcarbidqualität zweifeln. In Untersuchungen der Fachhochschule Koblenz sind

unter anderem als feinste Stützkornfraktionen Pulver mit einem mittleren Korndurchmesser von 3  $\mu\text{m}$  eingesetzt worden [Kri 1999]. Das Korn vergrößerte sich beim Sintern (Temperaturen: 1800-1840°C) auf zirka 5  $\mu\text{m}$  mit einer Porosität zwischen 2-3  $\mu\text{m}$  und einem R-SiC typischen Gefüge, d.h. mit einer unregelmäßigen Porenstruktur und einem geringen Porenvolumen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass R-SiC als feinporiges Membranmaterial mit hohem Porenvolumen sehr schwierig herzustellen ist.

#### **3.1.4.4 Nitridgebundenen Siliciumcarbid (N-SiC)**

Ähnlich dem keramisch gebundenen Siliciumcarbid ist nitridgebundenen Siliciumcarbid porös. Die Bindung über (Oxy-)Nitrid-Phasen wird dadurch erreicht, dass Siliciumcarbidpulver mit elementarem Siliciumpulver und gegebenenfalls mit Korund gemischt und unter stickstoffreicher Atmosphäre reaktionsgesintert wird. Voraussetzung ist die gute Benetzbarkeit des Siliciumcarbids mit Silicium. Dazu wird das Material kurzzeitig über die Schmelztemperatur des Siliciums (1410°C) erhitzt und dann unterhalb der Schmelztemperatur gehalten. Das Silicium setzt sich zu Siliciumnitrid und/oder SiAlON mit umgebender amorpher Phase um [Kap 1966, Was 1962, Fic 1997, Tor 1985]. Dieses Material zeigt eine gesteigerte Temperaturfestigkeit gegenüber keramisch gebundenem Siliciumcarbid (vergleiche Kapitel 3.1.4.1).

N-SiC ist vergleichbar mit R-SiC nur als poröse Qualität erhältlich, und zwar in erster Linie als Brennhilfsmittel. Anwendungen für Wärmetauscher sind auch beschrieben [Par 1995, Tor 1985]. Durch die Reaktionsbindung ist es möglich, feinere Körnungen, beispielsweise mit mittlerem Durchmesser von 5  $\mu\text{m}$ , zu binden [Dus 1991, Wec 1977]. Typische kommerzielle Materialien bestehen bis zu 70 Prozent aus Siliciumcarbid und zu 20 bis 30 Prozent aus Siliciumnitrid [Red 1991]. Da der ganze Prozess bei erheblich niedrigeren Temperaturen stattfindet, ist nitridgebundenen Siliciumcarbid kostengünstiger im Vergleich zu R-SiC. Die Porosität liegt mit 11-16 Prozent in etwa in der gleichen Größenordnung wie die des R-SiC. Naturgemäß sind Brennhilfsmittel sehr grobkörnig. Feinere Qualitäten sind im Zusammenhang von Modellbetrachtungen genannt [Red 1991, Map 1997], haben aber bislang keine kommerzielle Bedeutung. Entwicklungen als Membranmaterial sind bisher nicht erfolgt, so dass auch keine Aussagen über die Eignung als Membranmaterial möglich sind.

#### **3.1.4.5 Reaktionsgebundenen Siliciumcarbid (RB-SiC oder Si-SiC)**

Bei dieser Methode reagiert Kohlenstoff mit elementarem Silicium zu sekundärem  $\beta$ -SiC, welches die Primärkörner bindet. Für dichtes Material wird Siliciumcarbid mit

Kohlenstoff und organischen Zusätzen als Kohlenstofflieferant gemischt und geformt. Anschließend wird es mit flüssigem Silicium aus einer Schmelze in Vakuum oder in Edelgasatmosphäre infiltriert (Si-SiC). Der Prozess läuft schwindungsfrei ab. In den meisten Fällen wird die verbleibende Porosität mit Silicium aufgefüllt. Es entsteht eine Keramik, die zwischen 8 und 15 Masseprozent mit Silicium gefüllt ist [Sch 2000]. Das Material zeichnet sich durch eine hohe Festigkeit und gute Wärmeleitfähigkeit aus. Es ist aufgrund des Siliciumgehalts jedoch auf Anwendungstemperaturen unterhalb von 1400°C beschränkt [Kie 1967, Kri 1989, Tay 1956, Wea 1975].

Um poröses reaktionsgebundenes Siliciumcarbid herzustellen, wird das elementare Silicium, ebenfalls in Pulverform, mit in den Versatz gegeben. Allerdings hat diese Methode Nachteile. So wird zum Beispiel das sekundäre Siliciumcarbid lokal um die Kohlenstoffpartikel gebildet, so dass man eine Kern-Mantel-Struktur erhält. Dieses wird durch das sogenannte „CoatMix“-Verfahren, entwickelt im Forschungszentrum Jülich, umgangen [Luh 1975, Nic 1990]. Hier werden die Siliciumcarbidpartikel mit einem Polymer überzogen und anschließend pyrolysiert. Dadurch bildet sich der freie Kohlenstoff auf der Oberfläche des Siliciumcarbids, auf der dann das sekundäre Siliciumcarbid aufwächst. Um das Porenvolumen für Anwendungen in der Filtrationstechnik zu erhöhen, können RB-SiC Granalien über diesen Prozess gebunden werden [Dia 1995]. Es ergibt sich eine bimodale Porenverteilung, die sich zwischen 10 und 200 µm einstellt. Für die Dieselmotrußfiltration ist ein Si-SiC Filtermaterial von der Firma NGK in Japan entwickelt worden. Allerdings werden hier die Siliciumcarbidkörner nicht in einer Reaktion arteigen gebunden, sondern nur durch flüssiges Silicium "verklebt". Über diese Methode können Porengrößen im Bereich von 8 bis 33 µm eingestellt werden [Sch 2003]. Ein Alternativverfahren zur Erhöhung des Porenvolumens bei porösem RB-SiC wird von Butkus beschrieben [But 1990]. Durch eine Temperung ähnlich einem Regime zur R-SiC Herstellung wird die Porosität vergrößert, aber auch stärker homogenisiert. Die Porengrößen liegen im Bereich zwischen 30 und 100 µm.

Als Fazit für poröses Si-SiC kann festgehalten werden, dass es eventuell als Trägermaterial in der Filtertechnik Anwendung finden kann, für Membranen jedoch ungeeignet erscheint.

#### **3.1.4.6 (Solid-State) Sintered Silicon Carbide (S-SiC)**

Lange Zeit galt es als unmöglich, technische Keramiken aus Siliciumcarbidpulver über druckloses Sintern herzustellen. Erst Anfang der 70er Jahre hat Prochazka im General Electric Corporation Research Center als einer der ersten einen monolithischen

Sinterkörper unter Zusatz von Kohlenstoff und Bor hergestellt [Pro 1973, Pro 1974]. Kleine Mengen von Bor (0,3 Masseprozent) und Kohlenstoff (bis 2 Masseprozent) genügen zur drucklosen Sinterung. Die Dichte liegt dabei über 95% der theoretischen Dichte [Sch 2000]. Nach Prochazka et al. spielt die Modifikation des Pulvers eine Rolle für die Ausbildung des Gefüges (feinkörniges Gefüge oder Gefüge mit Riesenkorngrowth) [Pro 1977]. Im Gegensatz zum kubischen  $\beta$ -SiC neigt das hexagonale  $\alpha$ -SiC zu verstärktem Kornwachstum in der C-Ebene des Kristallgitters. Wie in Gleichung 1 beschrieben, dient der Kohlenstoff dazu, oberflächliches  $\text{SiO}_2$  zu entfernen. Es wird angenommen, dass Bor Fehlstellen im Si-C Gitter bildet und die Eigendiffusionsgeschwindigkeit von Siliciumcarbid erhöht, so dass eine Verdichtung erfolgen kann [Boe 1978, Fet 1990, Mur 1978, Stu 1985]. Spätere Untersuchungen zeigten, dass sich Siliciumcarbid auch durch geringe Zugaben von Aluminium bzw. Aluminiumoxid und Kohlenstoff sintern lässt [Gre 1980, Hau 1979, Moh 1989, Sch 1980, Suz 1991, Tan 1985]. S-SiC wird je nach Additivsystem bei Temperaturen von 1900°C bis 2100°C gesintert [Kri 1989], typischerweise mit Bor und Kohlenstoff bei Temperaturen von 2100°C. Es verbleibt eine geschlossene Restporosität mit maximal 98 Prozent der theoretischen Dichte. Das resultierende Material hat aufgrund der geringen Additivzugaben einen sehr hohen Anteil an Siliciumcarbid (>99%); es hat mittlerweile viele technische Anwendungen, zum Beispiel Gleitringdichtungen, gefunden. Das Material weist eine sehr geringe Bruchzähigkeit auf. Es bricht transkristallin, da Rissenergie abbauende Korngrenzenphasen fehlen [Che 2000]. Hohe Zähigkeiten vergleichbar mit Siliciumnitrid sind auch mit dem Additivsystem Aluminium-Bor-Kohlenstoff (ABC-SiC) erreicht worden. Allerdings wurden hierzu die Proben über das aufwendige Heißpressen verdichtet [Cao 1996, Che 2000].

Der erste Ansatz, poröse Materialien auf Basis von klassischem S-SiC (Additive: Borcarbid und Kohlenstoff) herzustellen, galt der Entwicklung von Gleitringdichtungen, um so kleine Schmiermittelreservoirs zu erzeugen [Aze 1997, Diw 1996, Diw 1997, Kag 1992]. Erzeugt werden diese Reservoirs durch das Einbringen von organischen Hilfsstoffen in die keramische Masse, die nach dem Ausbrand Poren hinterlassen.

Für offenporige Verdampferbauteile grober Porosität ist eine Methode von Dröschel et al. [Drö 1998, Drö 2000] erarbeitet worden. Er hat Wachskügelchen einer mittleren Korngröße von 150  $\mu\text{m}$  als Porenbildner verwendet. Um in der Porosität einen Gradienten einzustellen, wurde eine Druckfiltrationsanlage entwickelt, die man mit zwei getrennten Suspensionen beschicken kann. Eine der Suspensionen bestand aus reinem Siliciumcarbidschlücker, während die andere eine Siliciumcarbid-/Wachssuspension darstellte. Die maximal erreichbare Porosität betrug dabei 50 Prozent.

Eine verfeinerte Methode, die Porosität gezielt einzustellen, ist der Einsatz von eng fraktionierten Polymerkugulemulsionen, mit denen Poren im Bereich zwischen 10 und 500  $\mu\text{m}$  erzeugt werden können [Son 1988]. Um durchgängige Porenstrukturen herzustellen, ist ein hoher Gehalt an Ausbrennstoffen zwingend. Probleme ergeben sich bei der Formgebung sowie bei der Formstabilität während des Ausbrands.

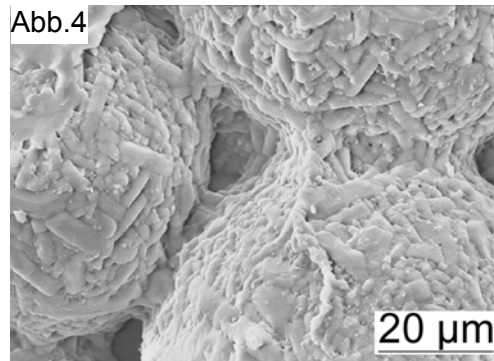
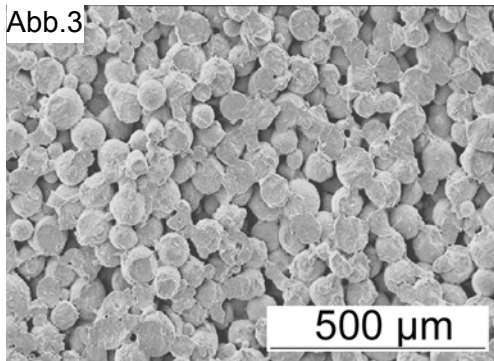


Abbildung 3: Gesintertes S-SiC Granulat (FhG-IKTS). Abbildung 4: Ausschnitt aus Abbildung 3.

Ein weiterer Ansatz, S-SiC als Filtermaterial zu qualifizieren, ist die Sinterung eng fraktionierter Granalien, die über das Sprühtrocknen hergestellt werden [And 1989, Wes 1999]. Es entsteht eine bimodale Porenverteilung. Sie beruht einerseits auf den Poren innerhalb der gesinterten Granalien im Submikrometer-Maßstab und andererseits auf den offenen Poren im Bereich von 3-5  $\mu\text{m}$  zwischen den Granalien, ersichtlich in Abbildung 3 und 4. Die Frage, ob das Material aufgrund der porösen Natur der Granalien ausreichende Festigkeiten für technische Anwendungen aufweist, ist noch nicht beantwortet. Für die Herstellung von feinporöseren Membranen wären sehr feine Fraktionen der Granalien nötig, die über spezielle Verfahren wie die Wirbelschichtgranulation hergestellt werden müssten. Zudem wären nanoskalige Pulver erforderlich.

Suwanmethanond et al. scheint es gelungen zu sein, homogen feinporiges S-SiC darzustellen [Suw 2000]. Es wurden verschiedene Siliciumcarbidpulver mit relativ engen Kornbändern mit folgenden mittleren Korngrößen verwendet:  $\alpha$ -SiC mit 1.0  $\mu\text{m}$ ,  $\beta$ -SiC mit 0,6  $\mu\text{m}$  und  $\beta$ -SiC mit 0,03  $\mu\text{m}$ ; in alle Pulver wurden verschiedene Kombinationen von Aluminiumoxid, Borcarbid und Kohlenstoff als Additive eingebracht. Dabei lag der Kohlenstoff entweder in Form von Ruß oder aber als Pyrolyseprodukt von Phenolharz vor. Bei einer Sintertemperatur von 1950°C gelang es mit Borcarbid und Phenolharz als Kohlenstofflieferanten mit Pulvern aller Kornbänder offenporige Substrate mit Porositäten im Bereich von 40 bis 50 Prozent herzustellen. Allerdings scheiterten Versuche, einen asymmetrischen Aufbau zu realisieren (vergleiche Kapitel 3.2.3). Sowohl ein Cofiring grüner Proben, als auch ein Aufsintern auf gesinterte Substrate führten zu makroskopischen Rissen in dem Träger. Die Ursache dafür

konnte nicht abschließend geklärt werden, da die gemessenen Unterschiede in der Schwindung zu gering waren, um dieses Phänomen zu erklären. Somit ist es auch hier nicht gelungen, Siliciumcarbid-Membranen in einem asymmetrischen Filter zu realisieren. Deshalb bleibt festzuhalten, dass ein rissfreier asymmetrischer Filteraufbau basierend auf S-SiC bisher nicht in der Literatur bekannt ist.

#### **3.1.4.7 Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide (LPS-SiC)**

Der Begriff Flüssigphasensintern (im Englischen: Liquid Phase Sintering) impliziert drei Voraussetzungen für den Verdichtungsprozess: Vorliegen einer flüssigen Phase bei Sintertemperatur, gute Benetzung der Pulver und eine gewisse Löslichkeit der Hauptkomponente (hier das Siliciumcarbid) in der Flüssigphase [Kin 1976]. Keramisch gebundenes Siliciumcarbid zählt nicht zu dieser Klasse von Materialien, da Siliciumcarbid in der silikatischen Phase weder gelöst noch ausgeschieden wird. LPS-SiC wurde als Alternative zum spröden S-SiC zu Beginn der 80er Jahre entwickelt. Als erste haben Omori und Takei 1982 [Omo 1982] die Möglichkeit untersucht, Siliciumcarbid über eine Flüssigphase angelehnt an Siliciumnitrid mit einer eutektischen Schmelze von Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) - Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) zu sintern. Heutzutage wird LPS-SiC mit Additivgehalten typischerweise im Bereich von 5 Masseprozent gesintert. Die Temperaturen liegen zwischen  $1850^\circ\text{C}$  und  $2000^\circ\text{C}$  [Nad 1995, Pet 1976]. Die vergleichsweise niedrige Temperatur beim Sintern ermöglicht eine bessere Kontrolle des Gefüges, insbesondere des Kornwachstums [Pad 1994]. LPS-SiC weist gegenüber S-SiC nahezu die doppelte Risszähigkeit auf. Es wird angenommen, dass ein Abbau von Rissenergie an der Siliciumcarbid-Additiv-Phasengrenze der entscheidende Mechanismus ist. Durch gezieltes Wachsen von hexagonalem, plättchenförmigem Siliciumcarbid ("in situ toughening") ist es möglich, die Zähigkeit weiter zu steigern [Lee 1994, Pad 1994]. Somit ist LPS-SiC für strukturelle Anwendungen ein vielversprechendes Material.

Das Gefüge besteht typischerweise aus feinem Siliciumcarbid mit mittleren Kristallitgrößen von 1 bis  $5\text{ }\mu\text{m}$ . Als Additive dienen Seltenerdoxide (meist Yttriumoxid) und Aluminiumoxid [Cut 1988 I-II, Dij 1996, Gra 1997, Lee 1999, Wol 1993] bzw. Aluminiumnitrid [Bis 2001, Chi 1991, Nad 1995, Rix 2000, Wie 1997]. Die Verdichtung erfolgt durch einen Lösungs- und Wiederausscheidungsmechanismus in der flüssigen Phase [Sig 1993]. Als Indiz gilt, dass sich in den Randbereichen der Siliciumcarbidkörner nach der Sinterung Aluminium, Yttrium und Sauerstoff wiederfinden [Lee 1996]. Die Eigenschaften von dichtem LPS-SiC werden sowohl von

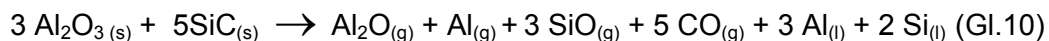
der Verteilung der Sinteradditive [Gre 1989, Lid 1995], als auch vom Gehalt des freien Kohlenstoffs [Dij 1996] bestimmt.

Die homogene Verteilung der Additive wird auf verschiedenen Wegen erreicht: Entweder durch Mischmahlung oder aber durch Einbringen der Additive als organometallische Verbindungen [Lid 1995]. Der Kohlenstoff wird meistens über organische Bindemittel eingebracht, die dann während der Ofenfahrt unter Sauerstoffausschluss in einem Crack-Prozess freien Kohlenstoff zurücklassen [Kri 1989]. Der Kohlenstoff hilft, wie in Gleichung 2 beschrieben, oberflächliches Siliciumdioxid zu entfernen. Weiterhin beeinflusst der Kohlenstoffgehalt nach neuesten Erkenntnissen von Ihle et al. [Ihl 2005 I-III] die Bildung von Aluminium- bzw. Yttriumcarbiden.

Druckloses Sintern kann in verschiedenen Atmosphären erfolgen. Es gibt Ansätze, LPS-SiC sowohl unter Argon, als auch unter Stickstoff zu verdichten. Bei der Sinterung in Stickstoffatmosphäre wird eine höhere Temperatur als in Argonatmosphäre benötigt. In der Dissertation von Nader [Nad 1995] wurde gezeigt, dass ein Sintern unter Argon schneller erfolgt, sich jedoch Inhomogenitäten durch die Zersetzung des Sinteradditivs ergeben können. Ihle konnte zeigen, dass sich beim Sintern von porösem LPS-SiC in reinem Argon Aluminium- bzw. Yttriumcarbid bilden können, die im Extremfall zum Zerfall der Keramik unter Feuchte führen. Die Einstellung eines Mindestpartialdrucks von Kohlenmonoxid in der Argonatmosphäre unterdrückt jedoch sicher die Bildung instabiler Phasen [Ihl 2004].

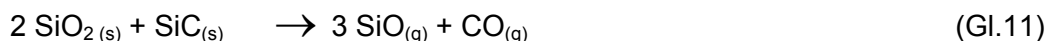
Weiterhin ist bei der Sinterung von LPS-SiC ein starker Masseverlust zu beachten, der auf Gasphasenreaktionen zurückzuführen ist [Ihl 2004, Mul 1991, Nad 1995, Rix 2000]. Es reagieren sowohl das Aluminiumoxid, als auch das durch oberflächliche Oxidation stets präsente Siliciumdioxid; Gasphasenreaktionen von Yttriumoxid sind dagegen vernachlässigbar [Nad 1995]. Folgende Reaktionen werden mit dem Masseverlust in Verbindung gebracht:

1. Reaktion von Aluminiumoxid mit Siliciumcarbid [Ihle 2004]:



2. Reaktion des durch Oxidation gebildeten Siliciumdioxids mit Siliciumcarbid

[Gra 1997, Mul 1991, Win 1999]:



Um den Masseverlust zu kontrollieren, wird LPS-SiC häufig in einem Pulverbett gesintert [Mul 1991, Nad 1995, Rix 2000]. Das Pulver hat eine identische Zusammensetzung wie das Sintergut. Aufgrund der größeren Oberfläche bilden sich vermehrt die gleichen Gase. Dadurch stellt sich schneller ein



Gleichgewichtspartialdruck ein, was weitere Abdampfungen im Sintergut unterbindet. Untersuchungen von Ihle [Ihl 2000] an porösem LPS-SiC haben gezeigt, dass ohne Pulverbett mit kontrolliertem Masseverlust gesintert werden kann, wenn der Ofenfüllungsgrad hoch genug ist.

Ein anderer Ansatz zur Kontrolle des Masseverlustes besteht darin, dass Aluminiumnitrid (AlN) anstelle von Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Verwendung findet [Rix 2000]. Sintert man unter Stickstoff, so kann der Masseverlust minimiert werden, da die folgende Reaktion unterdrückt wird:



Nach neuesten Erkenntnissen von Ihle [Ihle 2004] lässt sich im rein oxidischen Additivsystem der Masseverlust am besten kontrollieren, wenn in der Ofenatmosphäre ein Mindestgehalt an Kohlenmonoxid eingestellt wird. Dadurch wird der Angriff des Aluminiumoxids auf das Siliciumcarbid unterdrückt (siehe Gleichung 10).

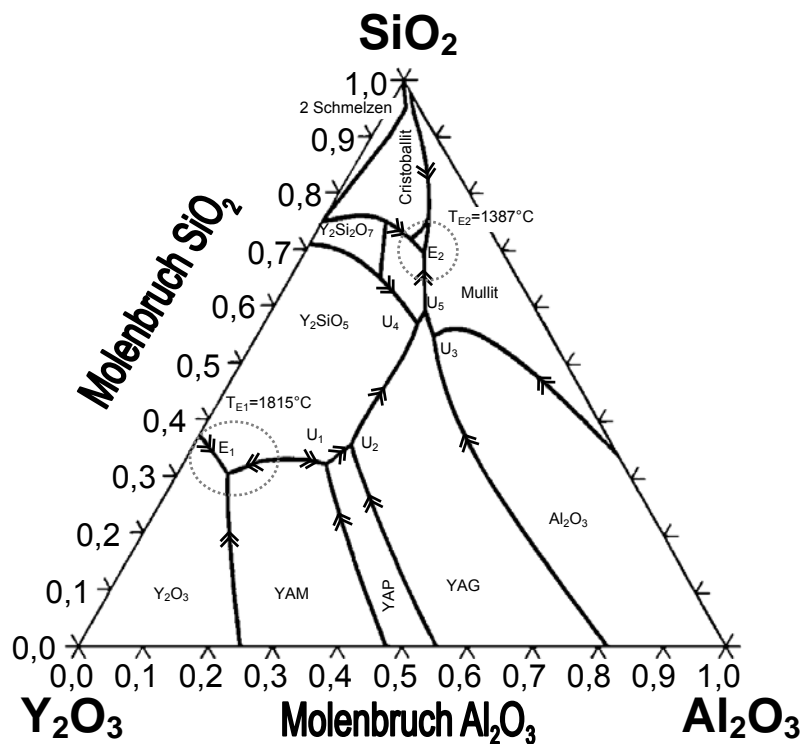


Abbildung 5: Quasiternäres System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> nach Gröbner [Grö 1994].

Streng genommen handelt es sich bei dem Stoffsystem LPS-SiC um ein quintäres System der Elemente Al-Y-Si-O-C. Der Sauerstoff rührt neben den Oxiden von der oberflächlichen Oxidation des Siliciumcarbidpulvers her. Die Löslichkeit des Kohlenstoffs ist sehr gering, weshalb sich hinsichtlich der Schmelztemperaturen die Betrachtung auf das quasiternäre System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Abbildung 5) reduzieren lässt [Grö 1994]. Bei der Sinterung reagiert das Siliciumcarbid mit den Oxiden unter Gasentwicklung entsprechend den Gleichungen 10 und 11. Nach Gröbner findet dabei

bevorzugt der Angriff des Silizumdioxids auf das Siliciumcarbid nach Gleichung 11 statt; durch Oxidation des Siliciumcarbids kann die Schmelztemperatur bis auf die des quasiternären Eutektikums  $E_2$  bei  $1387^\circ\text{C}$ , wie im Phasendiagramm in Abbildung 5 gezeigt, gesenkt werden. Allerdings bedingt dieses wiederum einen sehr hohen Masseverlust bei der Sinterung [Gröbner 1994]. Gröbner empfiehlt daher die Sinterung mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Verhältnis nahe des Eutektikums  $E_1$  mit Sintertemperaturen jenseits von  $1815^\circ\text{C}$ .

Um das quasiternäre System modellieren zu können, wurde von Gröbner unter anderem auch das quasibinäre System  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  betrachtet. Es ist in der Abbildung 6 dargestellt. Mit diesem Diagramm können die Vorgänge beim Abkühlen nach der Sinterung in der Additivphase sehr gut beschrieben werden. Da das Siliciumdioxid durch die Gasphasenreaktionen während des Sinterprozesses entfernt wurde, kann von dem Zweistoffsystem  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  ausgegangen werden. In diesem System existieren drei kongruent schmelzende, thermodynamisch stabile Phasen:  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Yttrium-Aluminium-Granat — YAG),  $\text{YAlO}_3$  (Yttrium-Aluminium-Perowskit — YAP) und  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (eine monokline Oxidverbindung, Yttrium-Aluminium-Mellilit — YAM) [Grö 1994]. Bei hohen Aluminiumoxidgehalten bildet sich YAG. Seine Zusammensetzung im Eutektikum beträgt zirka 80 Molprozent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und zirka 20 Molprozent  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , vergleiche Abbildung 6. Im rein oxidischen Additivsystem wird diese Zusammensetzung bevorzugt.

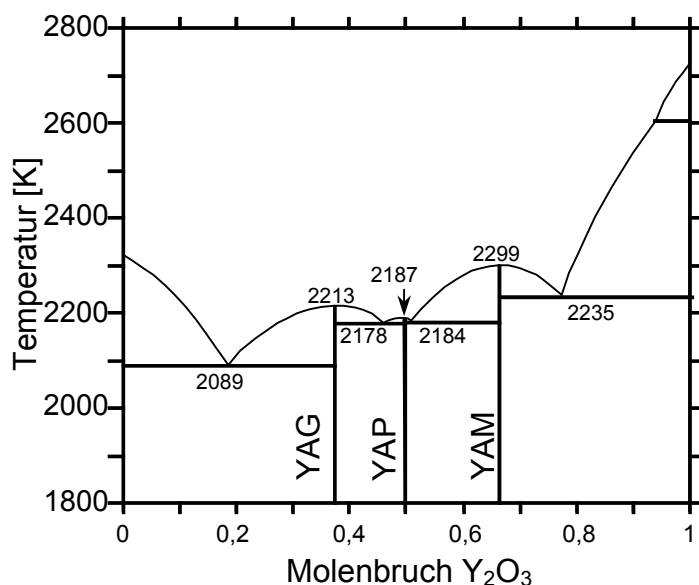


Abbildung 6: Phasendiagramm des Systems  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach Gröbner [Grö 1994].

In der Literatur finden sich wenige Angaben zu porösem LPS-SiC. Zu nennen ist eine Arbeit von Lin et al. [Lin 1997 I]. Es wurden mit Aluminiumoxid als Additiv (Gehalte: 1, 3, 5, 8 Prozent) und sehr feinem, reaktivem Siliciumcarbid in der Korngröße von 0,04 bis  $0,4\ \mu\text{m}$  poröse Körper hergestellt. Das Aluminiumoxid wurde durch Abrieb beim

Mahlen des Siliciumcarbids in einer Korundkugelmühle eingebracht. Der Fehler im eingestellten Korundgehalt lag dabei bei zirka 8 Prozent. Die Porosität wurde über das Kornwachstum in Abhängigkeit von Temperatur und Additivgehalt gesteuert. Entsprechend sank die Porosität mit steigender Sintertemperatur, von 39 Prozent bei 1450°C auf 29 Prozent bei 1800°C. Tatsächlich ist es gelungen, enge Porenverteilungen zu erreichen, mit Porenweiten von 0,1  $\mu\text{m}$  (1600°C, 1 Prozent Additiv), zirka 1  $\mu\text{m}$  (1500°C, 3 Prozent Additiv) und 2-4  $\mu\text{m}$  (1600°C, 5 Prozent Additiv). Ein asymmetrischer Schichtaufbau (vergleiche Kapitel 3.2.3) gelang ebenfalls. Die gezeigten Gefüge sind sehr tortuos, d.h. dass die Porenkanäle stark verwunden sind, was sich nachteilig auf die Durchströmbarkeit auswirkt [Bro 1947, Bro 1950].

Mit LPS-SiC kann der Ansatz, Körner über die Kontaktstellen miteinander zu versintern und Kornwachstum zu vermeiden, mit kostengünstigen, eng fraktionierten Schleifmittelkörnungen verwirklicht werden (vergleiche Abbildung 1). Dieses System ist vom Fraunhofer IKTS Dresden patentrechtlich geschützt [Adl 1997]. Durch die gezielt einstellbare Porosität wurde es von Reynaud et al. [Rey 2000] herangezogen, um Modelle über den Einfluss der Porosität auf die mechanischen Eigenschaften verifizieren zu können. Gesintert wird üblicherweise bei Temperaturen über 1900°C.

Dass die Sinteratmosphäre bei porösem LPS-SiC einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des Materials hat, konnte Ihle vor kurzem in seiner Dissertation darlegen [Ihl 2004]. So beeinflusst sie die Stabilität des LPS-SiC. Die Sinterung in reiner Argonatmosphäre kann zum Zerfall des Materials durch Feuchte führen. Grund ist die Bildung von Yttriumcarbiden, die mit Wasser reagieren. Die Bildung dieser Phasen kann jedoch durch Einstellung eines Mindestpartialdrucks an Kohlenmonoxid (CO) unterbunden werden. Ihle konnte weiterhin zeigen, dass die elektrischen Eigenschaften von der Atmosphäre beeinflusst werden [Ihl 2004]. Die Sinterung des porösen LPS-SiC mit Körnung F500 unter Argon führte zu spezifischen Widerständen bei Raumtemperatur je nach Additivgehalt von 1900 bis 2760  $\Omega/\text{cm}$ . Allerdings streuten die Einzelwerte extrem. Die Sinterung mit CO-Gasbeimischung führte im Vergleich dazu je nach Sinteradditivmenge zu spezifischen Widerständen von 0,1 bis 1,4  $\Omega/\text{cm}$ , die sehr gut reproduzierbar waren.

Ihle konnte nachweisen, dass sich nach der Sinterung des porösen LPS-SiC bei den Körnern eine Kern-Mantel-Struktur ausbildet [Ihl 2004]. Während der Kern reines Siliciumcarbid aufweist, wird das Siliciumcarbid im Randbereich stark mit Aluminium dotiert. Die Körner bilden ein Gerüst; sie sind einerseits über der Sekundärphase (YAG) und andererseits über eine direkte SiC-SiC Bindung miteinander verbunden.

Es existieren auch schon einige Erfahrungen mit dem Material. Vergleiche mit kommerziellem Korundfiltermaterial haben gezeigt, dass LPS-SiC eine verbesserte Abrasionsfestigkeit als auch eine größere Korrosionsbeständigkeit aufweist [Alt 1996] (siehe Kapitel 3.2.2). Frühere Arbeiten von Ihle [Ihl 2000] haben gezeigt, dass LPS-SiC mit einer großen Bandbreite von Schleifmittelkörnungen dargestellt werden kann. Mit den betrachteten Systemen konnten Porenweiten zwischen 2 und 45  $\mu\text{m}$  eingestellt werden. Betrachtet wurden verschiedene Sintertemperaturen und Additivgehalte. Die niedrigste Temperatur lag bei 1850°C, die höchste bei 1950°C; der Gehalt an Sinteradditiv wurde zwischen 4 und 8 Prozent variiert. Es zeigte sich, dass die Festigkeit sowohl eine Funktion der Sintertemperatur, als auch des Additivgehalts ist, d.h. eine erhöhte Temperatur und ein erhöhter Sinteradditivgehalt wirken festigkeitssteigernd. Zu erwarten war auch die Beobachtung, dass die Reaktivität der Pulver mit zunehmender Feinheit aufgrund der höheren Pulveroberfläche steigt, und somit die Schwindung beeinflusst. Unter gleichen Bedingungen gesintert, zeigt das grobe Pulver mit einer mittleren Korngröße von zirka 160  $\mu\text{m}$  eine Schwindung von 3 Prozent bei einer Porosität von zirka 45 Prozent. Im Vergleich dazu zeigt feines Pulver mit einem mittleren Korndurchmesser von zirka 5  $\mu\text{m}$  eine gesteigerte Schwindung von 13 Prozent bei einer offenen Porosität von knapp unter 40 Prozent. Damit ist LPS-SiC grundsätzlich immer noch cofiring-fähig, da die unterschiedlichen Pulverfraktionen bei gleicher Temperatur gesintert werden können. Dieses unterscheidet es von Materialien, die ohne flüssige Phase gesintert werden. Feinere Körnungen werden stärker von der Sintertemperatur beeinflusst als gröbere (abnehmende Porengröße und abnehmende Porosität). Ein Beispiel dafür ist bei Das et al. für reines Aluminiumoxid gegeben [Das 1996]. Allerdings dürften die unterschiedlichen Schwindungen eine sehr homogene Beschichtung mit limitierter Schichtdicke erforderlich machen, da Inhomogenitäten zu lokalen Spannungen führen bzw. bei zu großen Schichtdicken die auftretenden Spannungen nicht mehr relaxiert werden können, so dass Risse beim Sintern entstehen. Diese Problematik tritt aber grundsätzlich bei allen Schicht-Substrat-Systemen mit Schwindungsdifferenzen auf.

Ein Vorteil dieser verfolgten LPS-SiC Route wird durch die Flüssigphasensinterung quasi automatisch eingestellt. Die Morphologie der Siliciumcarbidkörner ändert sich signifikant. Sie werden im Sinterprozess durch die umgebende Flüssigphase abgerundet, was zu einer sehr gleichmäßigen, glatten Oberfläche der Körner führt, ersichtlich in der Abbildung 7. Ein Vergleich mit ungesintertem Pulver, siehe Abbildung 8, verdeutlicht das. Wie schon sehr frühe Untersuchungen gezeigt haben [Bro 1947, Bro 1950], ist die Permeabilität, also die Durchlässigkeit, in starkem Maße auch von der Rauigkeit der Körner, ihrer Abweichung von der idealen Kugelform

("Sphärenhaftigkeit") sowie von der Tortuosität des Gefüges, d.h. von der Verwindung der Kanäle, abhängig. Je glatter, abgerundeter die Porenräume im Material sind, desto größer ist die Permeabilität. Durch eine gleichmäßigere Struktur ist in Filtrationsanwendungen ein Verblocken des Filtermaterials weniger wahrscheinlich, und die Rückspülung ist effektiver möglich. Diese Kriterien sind für Filteranwendungen wichtige.

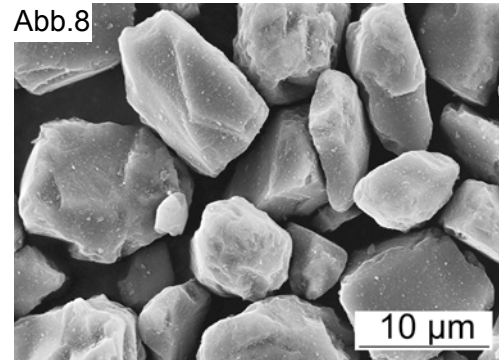
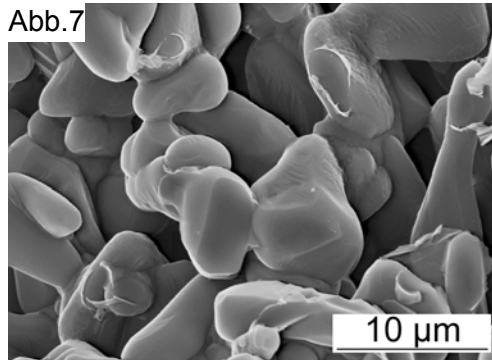


Abbildung 7: LPS-SiC Gefüge (FhG-IKTS). Abbildung 8: Ungesintertes SiC Pulver gleicher Körnung

#### 3.1.4.8 Zusammenfassung poröse Siliciumcarbid-Keramiken

Abgeleitet aus dem vorhergehenden Abschnitt kann, wie in der Tabelle 3 erfolgt, eine Übersicht über die Bindungstypen von Siliciumcarbid-Keramik erstellt werden.

Tabelle 3: Bindungstypen von Siliciumcarbid-Keramik. Die Abkürzung SE steht für Selten-Erden Elemente. In den meisten Fällen wird Yttrium eingesetzt.

Arten	Sinteratmosphäre	Sintertemperatur	Schwindung	Bindephase(n)
Rekristallisiert	Vakuum	2200-2500°C	nein	$\alpha$ -SiC
Festphasengesintert	Vakuum	2100°C	ja	SiC mit Spuren von B, Al, C
Reaktionsgebunden	Vakuum	1400-1700°C	nein	$\beta$ -SiC, Si <sub>3</sub> (C)
(Oxy)-Nitridisch	Luft/Stickstoff	1400°C	nein	SiAlONe, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Keramisch	Luft	800-1400°C	nein	Glas, Cristobalit, Mullit
LPS-Bindung	Argon	1900°C	ja	Al-dotiertes SiC, Al-SE-Oxide, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Poröses LPS-SiC nimmt eine Stellung zwischen R-SiC einerseits, und K-SiC andererseits ein. Die Bindungen der Körner bestehen sowohl aus Siliciumcarbid, als auch aus einer oxidischen Phase, wie die Arbeit von Ihle gezeigt hat [Ihl 2004]. LPS-SiC bietet jedoch im Gegensatz zu den meisten Siliciumcarbidarten die Möglichkeit, unter Beibehaltung eines hohen Porenvolumens die Porengröße variabel einstellen zu können. Wie in der Abbildung 9 illustriert, schließt es innerhalb der porösen Siliciumcarbidvarianten eine für die Membranherstellung wichtige Lücke. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, weist es eine hohe Beständigkeit in korrosiven Medien auf. Daher

erscheint das poröse, mit Yttrium- und Aluminiumoxid hergestellte LPS-SiC als das geeignetste Material für Membranbeschichtungen.

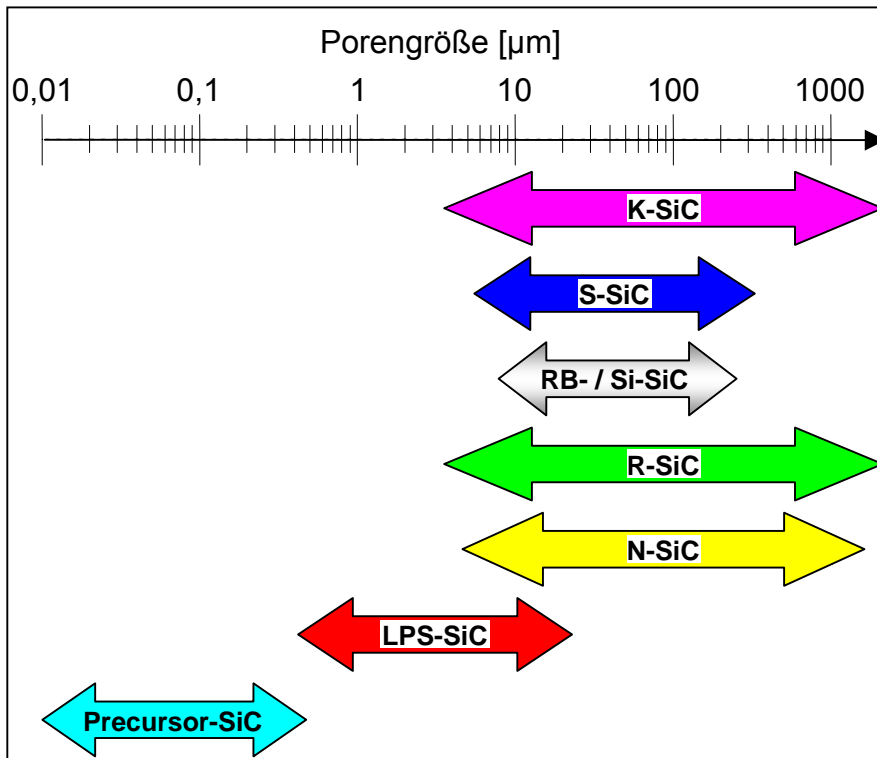


Abbildung 9: Einordnung der SiC Qualitäten nach der Porenskala.

### 3.2 Keramische Membranen und Beschichtungsmethoden

Im nachfolgenden Kapitel wird ein kurzer einführender Überblick über keramische Membranen gegeben. Des weiteren werden der Aufbau und die Herstellung von keramischen Membranen beschrieben. Dabei wird der Stand der Technik bei den Beschichtungsverfahren aufgezeigt.

Nach der Terminologie in der Verfahrenstechnik wird bei Trenngrenzen im Bereich von 0,02 bis 10  $\mu\text{m}$  von Mikrofiltration gesprochen wird [Rip 1992, Ter 1988]. Nach diesem Sprachgebrauch weisen entsprechende Materialien Makroporen auf. Es schließt sich der Ultrafiltrationsbereich mit den mesoporösen Strukturen an. Unterhalb einer Grenze von 2 nm spricht man von Nanofiltration mit mikroporösen Materialien [Gui 1994]. In dieser Arbeit wird im Weiteren diese Festlegung verwendet.

#### 3.2.1 Einsatzgebiete und Anwendungen

Die Hauptfunktion von Membranen ist die Trennung von Stoffgemischen. Anwendungsbeispiele sind die Wasseraufbereitung, die Getränkeherstellung in der Lebensmittelindustrie oder die Gastrennung in der chemischen Industrie. Daneben gibt

es wenige Anwendungen, wo die Transport- und nicht die Trenneigenschaften im Vordergrund stehen. Beispiele dafür sind Verdampferbauteile in der Verbrennungstechnik [Drö 2000], in Brennstoffzellen eingesetzte poröse Elektroden oder Festelektrolytschichten [Bie 2001, Hru 1995] sowie Kühlaggregate, die auf dem Prinzip der Transpirationskühlung basieren.

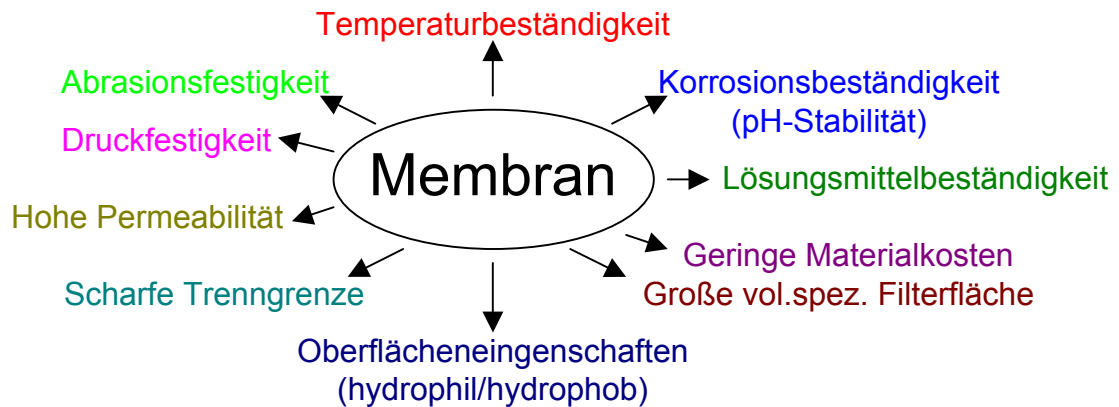


Abbildung 10: Anforderungen an Membranen.

Allgemein werden an Membranen viele Anforderungen gestellt (schematisch dargestellt in der Abbildung 10), die mit einem Werkstoff nicht zu erfüllen sind. Die Tabelle 4 gibt eine Einordnung der einzelnen Werkstoffe hinsichtlich der wichtigsten Eigenschaften.

Tabelle 4: Einordnung der Werkstoffe bezüglich ihrer Eigenschaften.

Werkstoff	Kosten	Säure- und Laugen- beständigkeit (Korrosion)	Lösungsmittel- beständigkeit	Temperatur- beständigkeit	Abrasions- beständig- keit	(Druck-) Festigkeit
Polymer	–	–	–	–	–	–
Metall	0	–	+	+	0	+
Glas	+	0	+	+	+	+
Keramik	+	+	+	+	+	+

+ hoch; 0 mittel; – niedrig; \*auch vom eingesetzten Material abhängig

Den größten Anteil nehmen Polymermembranen aufgrund ihrer geringen Kosten ein. Unter den anorganischen Materialien bilden keramische Membranen die größte Gruppe [Rip 1992]. Sie weisen selbst unter erhöhten Temperaturen die höchste Beständigkeit hinsichtlich Korrosion und Abrasion, sowie eine höhere Druckstabilität auf [Aug 1999, Cha 1991, Lah 1993, Pet 1993, Rip 1992]. Allerdings existiert auch innerhalb der Keramiken eine Abstufung hinsichtlich ihrer Korrosionsstabilität (vergleiche Kapitel 3.2.2). Nachteilig ist der hohe Preis keramischer Filter. Die Kosten pro installierter Filterfläche liegen für Keramiken bei zirka 1000 €/m<sup>2</sup>, während Polymermembranen bei maximal 400 €/m<sup>2</sup> rangieren [Wal 1996]. Für

Polymermembranen ist ein sinkendes Preisniveau zu beobachten. Jedoch können bei keramischen Membranen durch neue Modulbauweisen und neue Werkstoffsysteme, die ein Cofiring, d.h. einen einmaligen Brand, ermöglichen, die Kosten für die installierte Filterfläche auf zirka 500 €/m<sup>2</sup> gesenkt werden [Len 1999]. Nach Studien des Analystenhauses Frost und Sullivan [Fro 2001] zufolge wird dem Markt für Membransysteme für die Fest-Flüssig Trennung ein hohes Wachstumspotential vorausgesagt. Besonders korrosionsstabile Materialien wie Siliciumcarbid könnten daher ein zunehmendes Interesse finden.

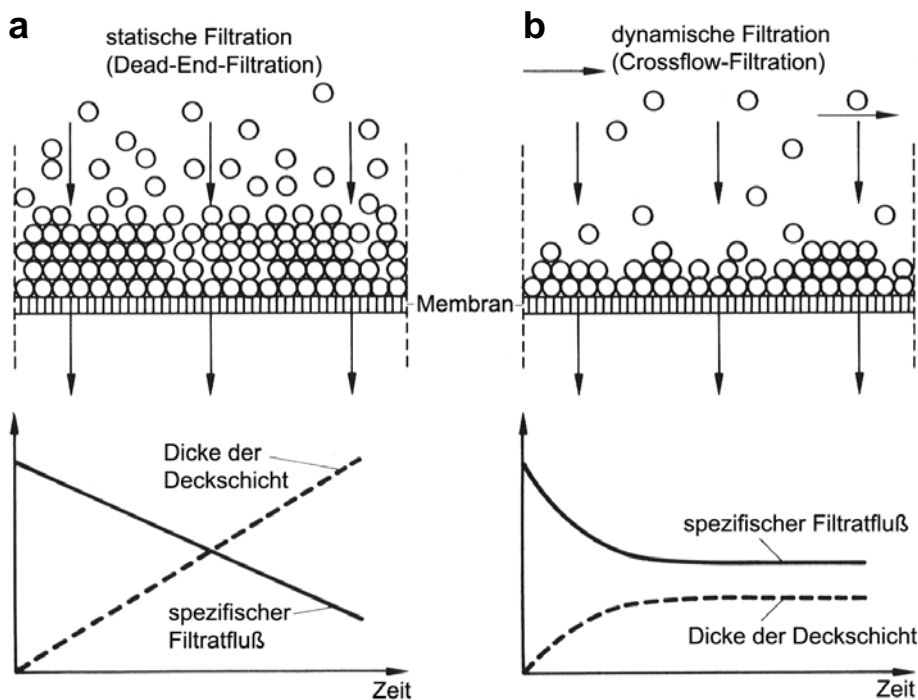


Abbildung 11: Prinzipien der Filtration nach Ripperger [Rip 1992]. a) Dead-End Filtration und b) Crossflow-Filtration.

Filtration kann statisch oder dynamisch [Rip 1992] erfolgen. Bei der statischen "Dead End Filtration" baut sich über der Membran ein Filterkuchen auf, der mit der Zeit den Filterwiderstand erhöht (vergleiche Abbildung 11a), so dass die Membranen regelmäßig gereinigt oder ausgetauscht werden müssen. Eingesetzt werden üblicherweise Kerzen- oder Scheibenfilter. Bei der dynamischen Filtration wird die Membran überspült, so dass nach Einstellung eines Gleichgewichtszustandes zwischen dem Aufbau des Filterkuchens und dem Abtrag aufgrund der Strömung der Filterkuchen nicht weiter wächst (Abbildung 11b). Da senkrecht zum Überstrom der Filtratstrom durch den Filter hindurch fließt, wird diese Technik auch als Crossflow Filtration bezeichnet. Diese Art der Filtration ermöglicht eine kontinuierliche Arbeitsweise. Typische Bauformen für diese Filtrationsmethode sind Rohre und Mehrkanalelemente wie in Abbildung 12 skizziert [Gui 1994, Pet 1993]. Durch Druckstöße entgegen dem Filtratstrom kann der Filterkuchen abgesprengt werden.



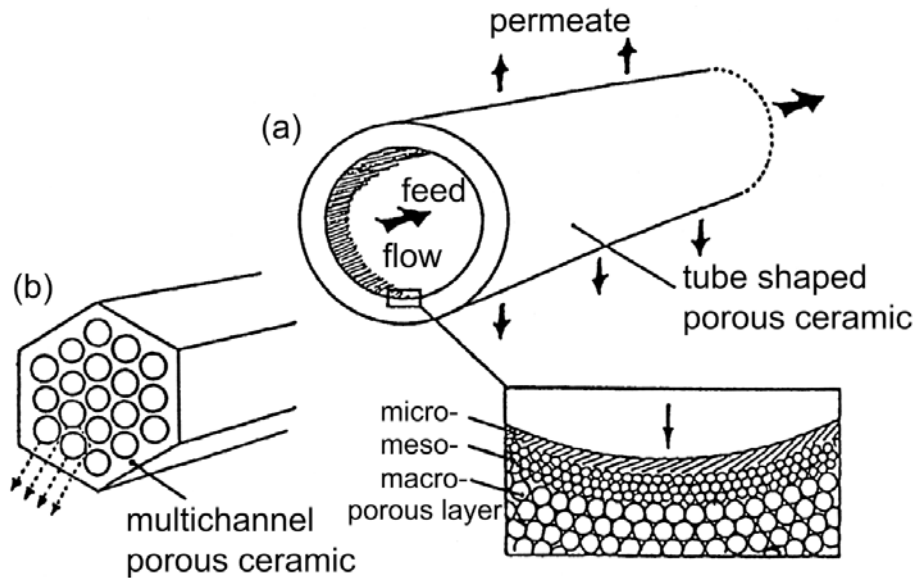


Abbildung 12: Typische Membranmodule für die Crossflow-Filtration [Gui 1994]: a) Rohr und b) Multikanalelement.

### 3.2.2 Materialien

Nahezu alle in der Praxis eingesetzten keramischen Membranen bestehen aus Oxidkeramik. Der wichtigste Vertreter der Oxide ist das Aluminiumoxid in Form des sehr stabilen Korunds ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [Rip 1992]. Es ist im pH Bereich von 4 bis etwa 10,5 stabil [Cha 1991]. Aber auch Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ ) oder Quarz bzw. Cristobalit ( $\text{SiO}_2$ ) werden als Membranmaterial verwendet. Oxidkeramiken können unter Angriff hochkonzentrierter Säuren und Laugen korrodieren. Deshalb können sie in vielen industriellen Anwendungen nicht eingesetzt werden, beispielsweise in der Lebensmittelindustrie, wo mit hoch konzentrierten Laugen gereinigt und sterilisiert wird. Ein Vergleich zwischen kommerziellem Aluminiumoxidfiltermaterial und LPS-SiC zeigte hinsichtlich der Abrasions- und Korrosionsbeständigkeit deutliche Vorteile beim LPS-SiC [Alt 1996], wie in Abbildung 13 und Abbildung 14 gezeigt. Allerdings ist dabei über die Qualität der Aluminiumoxidreferenz keine Angabe gemacht worden. Eventuell könnte hier kein reiner Korund, sondern fremdgebundenes Material (Glasphase an den Sinterhälsen) vorgelegen haben (vergleiche Abbildung 1). Mit Ausnahme von K-SiC ist für Siliciumcarbid-Keramiken aufgrund ihrer Säuren- und Laugenstabilität dennoch eine längere Lebensdauer zu erwarten (vergleiche Kapitel 3.1.3 und 3.1.4) als für Aluminiumoxidkeramiken.

Oxide haben den Vorteil, dass nahezu jede Verbindung mittels Sol-Gel-Methode synthetisiert werden kann, beispielsweise Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Quarz bzw. Cristobalit ( $\text{SiO}_2$ ), Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ ) [Gui 1994, Her 2001, Pet 1995]. Mit dieser Methode können dünne, meso- oder mikroporöse Membranen mit

Porenweiten im Nanometerbereich hergestellt werden. Als Pendant zur Sol-Gel Methode existieren für das Siliciumcarbid Ansätze, mesoporöse Strukturen mit nanoskaligen Poren durch polymerabgeleitete Keramiken zu erzeugen (vergleiche Kapitel 3.1.4.1). Als Substratmaterial ist poröses LPS-SiC hierfür sehr geeignet, da es die gezielte Einstellung von Porengrößen ermöglicht (vergleiche Abschnitt 3.1.4.6). Siliciumcarbidfilter, die nicht auf K-SiC beruhen, existieren fast nur in Anwendungen zur Abgasreinigung [Hei 2003, Ibi 2003, Ohn 2000]. Einzig Stobbe [Sto 2003] stellt einen R-SiC Filter für die Flüssigfiltration vor. Ansonsten ist auf dem Filtermarkt ausschließlich keramisch gebundenes Material erhältlich, dessen Eigenschaften von der Bindephase bestimmt sind [Alv 1997, Her 2001, Len 1999, Pet 1993].

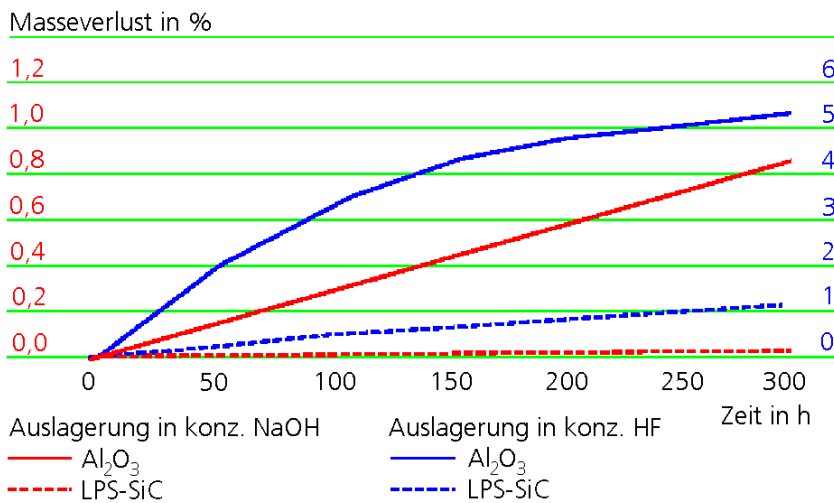


Abbildung 13: Vergleich der Korrosionsbeständigkeit von porösem LPS-SiC und kommerziellem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filtermaterial nach Altmann et al. [Alt 1996].

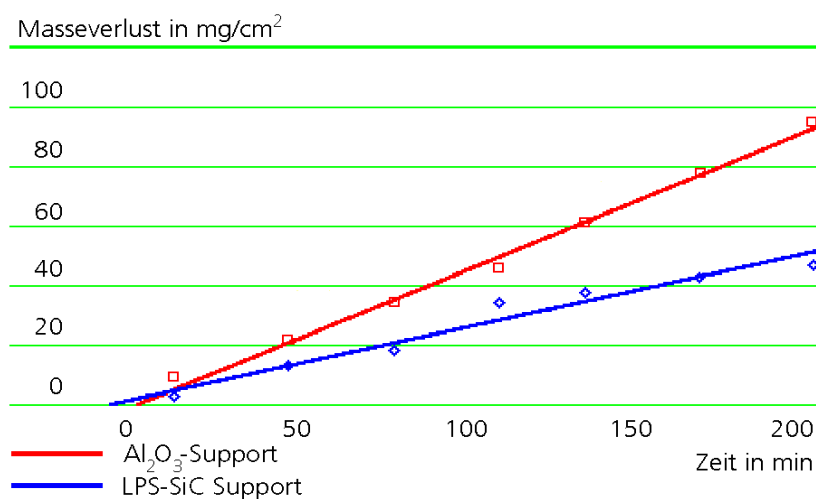


Abbildung 14: Vergleich der Abrasionsbeständigkeit von porösem LPS-SiC und kommerziellem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filtermaterial nach Altmann et al. [Alt 1996].

### 3.2.3 Aufbau

Der Fluss durch eine Membran ist ein wichtiges Kriterium für die Ausbeute bei der Filtration. Die Größe, die die Durchströmbarkeit charakterisiert, ist die sogenannte Permeabilität. Sie steht in einem reziproken Verhältnis zur Dicke des Materials und nimmt proportional mit Porengröße und Porenvolumen zu. Die funktionale Schicht zur Trennung kann dünn sein, was sich günstig auf die Permeabilität auswirkt. Jedoch sind dünne Schichten allein nicht mechanisch beanspruchbar. Aus diesem Grund weisen nahezu alle keramischen Membranen eine asymmetrische Struktur auf [Cha 1991, Rip 1992]. Die Abbildung 15 stellt schematisch einen solchen Aufbau dar. Eine asymmetrische Struktur bedeutet, dass eine oder mehrere Lagen porösen Materials, je nach Filterfeinheit, als dünne Schichten auf einem grobporösen Trägermaterial aufgebracht sind. Für diese Membraneigenschaften ist entscheidend, dass die Schichten fehlerarm sind, d.h. möglichst keine großen Poren abweichend vom mittleren Porendurchmesser und keine Risse aufweisen. Den Beschichtungsverfahren kommt eine große Bedeutung zu, da sie die Qualität der Schichten bestimmen.

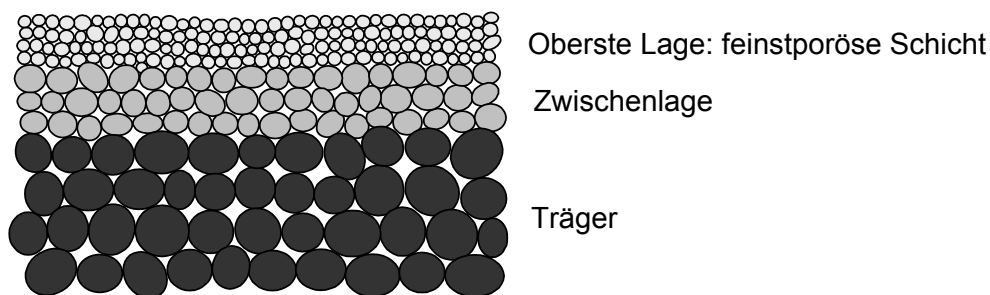


Abbildung 15: Schichtaufbau einer asymmetrischen Struktur.

### 3.2.4 Beschichtungsverfahren

In der Literatur sind viele Verfahren zur Herstellung von Membranen beschrieben [Gui 1994, Bha 1991]. Die kommerzielle Herstellung von Membranen erfolgt durch Beschichten gesinterter Substrate und Nachsintern, oftmals wiederholt, um eine ausreichende Fehlerfreiheit, und damit eine scharfe Trenngrenze zu gewährleisten [Bha 1991]. Gleichzeitiges Sintern von Träger und Membranschichten scheitert meist an der hohen Reaktivität feiner Pulver. Beim gemeinsamen Sintern würden sich die feinen Pulver der Deckschicht vergrößern und somit die Filterfunktion zunichte machen. Die Zwischenschichten und das Trägermaterial können keine ausreichende Festigkeit erreichen.

Auf die Methoden, die in dieser Arbeit Anwendung gefunden haben, wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen: Elektrophorese, Tauchbeschichtung, Druckbeschichtung und der Einsatz von Transfertapes als neuartige Folientechnik.

### 3.2.4.1 Elektrophoretische Deposition (EPD)

Die elektrophoretische Abscheidung, auch EPD (Elektrophoretische Deposition) genannt, ist ein seit längerem bekanntes Verfahren, welches zur Formgebung von Materialien eingesetzt wird [And 1969, Sar 1996]. Die Elektrophorese nutzt die Tatsache, dass Partikel aufgrund ungesättigter Bindungen eine oberflächliche Ladung tragen. Liegen die Partikel dispergiert in einer Flüssigkeit vor, können sie durch Anlegen eines elektrischen Feldes entsprechend ihrer Ladung gerichtet in Bewegung versetzt werden. Ist die elektromotorische Kraft groß genug, scheiden sich an der entsprechenden Elektrode Partikel ab [Sar 1996, Wit 1995]. Während der Elektrophorese wirken neben der Brownschen Bewegung folgende, in der Abbildung 16 skizzierte, Kräfte auf ein Partikel ein:

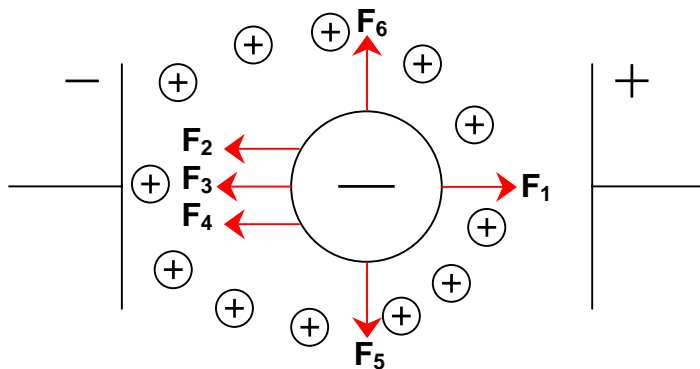


Abbildung 16: Schematische Darstellung der wirkenden Kräfte auf ein negativ geladenes Partikel bei der Elektrophorese in waagrecht angeordnetem Aufbau [nach Ons 1927, Ove 1942, Ord 2005].

Coulombkraft:  $\vec{F}_1 = z e \vec{E}$  (Gl.13)

Stokesche Reibung entgegen der Coulombkraft:  $\vec{F}_2 = - 6 \pi \eta r \vec{v}_e$  (Gl.14)

Elektrophoretische Bremsung:  $\vec{F}_3 = - z e \kappa r \vec{E}$  (Gl.15)

Relaxationskraft:  $\vec{F}_4 = - \frac{e_i e_j^2 \vec{E} \kappa}{6 \epsilon_r \epsilon_0 k T} g(q)$  (Gl.16)

Effektive Gewichtskraft in einer Flüssigkeit:  $\vec{F}_5 = 4/3 \pi r^3 (\rho_p - \rho_{fl}) \vec{g}$  (Gl.17)

Stokesche Reibung entgegen der Gewichtskraft:  $\vec{F}_6 = - 6 \pi \eta r \vec{v}_g$  (Gl.18)

$e$ = Elementarladung	$g_{(q)}$ = Funktion von Ladungen und Mobilitäten	$\rho_{fl}$ = Dichte der Flüssigkeit
$E$ = elektrisches Feld	$\eta$ = Viskosität des Elektrolyten	$\rho_p$ = Dichte des Partikels
$e_i$ = Gegenionenladung	$k$ = Boltzmannkonstante	$T$ = Temperatur
$e_j$ = Partikelladung	$\kappa$ = Debye-Hückel Parameter *	$z$ = Ladungszahl
$\varepsilon_r$ = el. Permittivitätszahl des Elektrolyten	$r$ = Partikelradius	$\zeta$ = Zetapotential
$\varepsilon_o$ = Dielektrizitätskonstante	$v_e$ = Elektrophoretische Geschwindigkeit	$\mu_e$ = elektrophoretische Mobilität
$g$ = Fallbeschleunigung auf der Erde ( $\sim 9,81 \text{ m/s}^2$ )	$v_g$ = Fallgeschwindigkeit	$f_H$ = Henry-Konstante

\*Debye-Hückel Parameter = reziproke Doppelschichtdicke

Der Einfluss der Gravitation (Kräfte  $F_5$  und  $F_6$  in Abbildung 16) besteht unabhängig von der Elektrophorese und wird von der Suspension mit bestimmt. Im Kapitel 3.3 wird näher darauf eingegangen.

Aus den Kräften  $F_1$  bis  $F_4$  leitete Overbeek [Ove 1942] die elektrophoretische Beweglichkeit  $\mu_e$  ab. Sie ist mit dem Zetapotential verknüpft (vergleiche Kapitel 3.3). Im Fall eines statischen elektrischen Feldes gilt folgender Zusammenhang:

$$\mu_e = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{f_H \eta} \zeta \quad (\text{Gl.19})$$

Der Ausdruck  $f_H$  wird als Henry-Konstante bezeichnet [Ree 1995]. Sie ist von dem Produkt aus dem Debye-Hückel-Parameter  $\kappa$  (vergleiche Kapitel 3.3) und dem Partikeldurchmesser  $2r$  abhängig. Die Henry-Konstante entspricht 1 für den Fall, dass das Produkt  $\kappa \cdot 2r$  größer als 100 ist. Die Konstante nimmt den Wert 1,5 an, wenn das Produkt  $\kappa \cdot 2r$  kleiner als 1 ist. Für die Wanderungsgeschwindigkeit gilt:

$$\vec{v}_e = \mu_e \vec{E} \quad (\text{Gl.20})$$

$$\Rightarrow \vec{v}_e = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{f_H \eta} \vec{E} \quad (\text{Gl.21})$$

Krüger et al. folgern aus diesen Beziehungen, dass vier Parameter großen Einfluss auf die Schichtbildung ausüben [Krü 1994]: die elektrische Permittivität des Elektrolyts ( $v_e \sim \varepsilon_r$ ), die Viskosität des Elektrolyts ( $v_e \sim 1/\eta$ ), das Zetapotential ( $v_e \sim \zeta$ ) und die elektrische Feldstärke ( $v_e \sim E$ ). Entsprechend wichtig ist die Wahl des Elektrolyten und die Einstellung eines möglichst hohen Zetapotentials (vergleiche Kapitel 3.3.1).

Zur Durchführung der elektrophoretischen Abscheidung wird in der Regel ein Werkstück auf die entsprechende Elektrode platziert. Fungiert das Werkstück selbst als Elektrode, sollte es elektrisch leitfähig sein. Die Elektrophorese ist von der

Geometrie unabhängig, d.h. es können strukturierte Flächen beschichtet werden. Weiterhin ergibt EPD in der Regel sehr homogene Grünkörper und ist gut zu steuern. Nachteilig ist die aufwendige Konstruktion (Kontaktierung, etc.) von Apparaturen. Weiterhin wird meist mit organischen Lösungsmitteln gearbeitet [Sar 1996, Wit 1995]. Es gibt erst seit kurzem neue Ansätze, die die Vorteile von Wasser als Medium für keramische Suspensionen ausnutzen [Fer 1997] (Vergleich:  $\epsilon_{r, \text{Wasser}} = 78,5$ ;  $\epsilon_{r, \text{Propanol}} = 18,3$ ). Das Problem ist, dass durch die Elektrolyse von Wasser Gase entstehen, die Blasen in der Schicht verursachen können. Clasen et al. [Cla 1987, Cla 2003] konnten dieses Problem durch räumlichen Abstand zwischen Elektrode und abgeschiedener Schicht lösen. Dazu wurde eine Membran oder ein poröser Körper zum Beschichten vor der entsprechenden Elektrode platziert, so dass keine Gasblasen die Beschichtung erreichen konnten. So konnten beispielsweise Bauteile aus nanoskaligem Siliciumdioxidpulver hergestellt werden.

Die Herstellung von keramischen, asymmetrischen Membranen mittels EPD wird seit Anfang der neunziger Jahre untersucht [Ala 1990, Hru 1993, Hru 1995, Tan 1991]. In diesen Fällen erfolgte die Beschichtung in organischen Medien, meist Alkoholen, auf elektrisch leitfähigen Substraten. Bisher hat sich die Elektrophorese bei der Membranherstellung im großtechnischen Maßstab jedoch nicht durchsetzen können.

#### **3.2.4.2 Schlickergießen und Tauchbeschichtung (Dip-Coating)**

Die gängigsten Methoden zur Membranherstellung sind das Schlickergießen ("Slip Casting") [Agr 2000, Cot 1992, Gui 1994] für Multikanalelemente und Rohre sowie die Tauchbeschichtung (Dip-Coating) [Kim 1999, Lee 1985, Luy 1997, Xia 2000] für Flachmembranen. Beide Methoden stellen ein Standardverfahren dar aufgrund der Tatsache, dass der apparative Aufwand und die Kosten gering sind. Beide sind traditionelle Methoden in der Produktion von Keramiken. Das Schlickergießen wird zur Herstellung dünnwandiger Körper herangezogen [Sch 1991]. Die Tauchbeschichtung findet Anwendung beim Auftrag von Glasuren. Die Verfahren basieren auf der Kapillarwirkung eines porösen Substrats, durch die dem Schlicker (eine wässrige Suspension von Keramikpulver) das Wasser entzogen und eine Schicht abgeschieden wird. Am einfachsten ist dieses am Beispiel des Schlickergießens von Bauteilen zu verdeutlichen (Abbildung 17). Im Fall von Membranen wird die Gipsform quasi durch das zu beschichtende Substrat ersetzt.

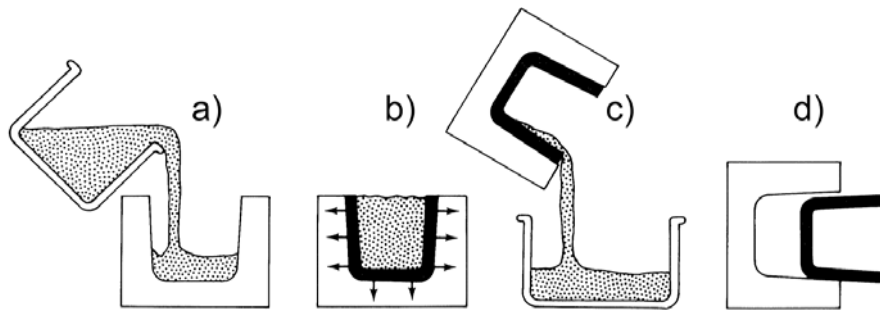


Abbildung 17: Prinzip des Schlickergießens nach Richardson [Ric 1982]: (a) Schlicker wird in eine poröse Gipsform gegossen; (b) aufgrund von Kapillarkräften wird Wasser entzogen; (c) überschüssiger Schlicker wird abgegossen; (d) nach der Trocknung wird der Grünkörper entnommen.

Die Bildung eines Scherbens ist physikalisch ausführlich und teilweise sehr komplex von vielen Autoren beschrieben worden. [Adc 1957, Aks 1984, Dal 1958, Gu 1999, Lee 1985, Lev 2000, Ree 1995, Til 1986]. Der Schichtbildungsprozess kann als eine Filtration beschrieben werden, bei der sich die Schichtdicke proportional zur Quadratwurzel der Zeit verhält. Die folgende Herleitung lehnt sich an die Betrachtung von Reed an [Ree 1995].

Die Permeabilität eines Filters wurde erstmals 1856 von Henry Darcy folgendermaßen beschrieben [Dar 1856]:

$$Q = \frac{K_D A \Delta p}{L_c} \quad (\text{Gl.22})$$

Die Darcy Konstante  $K_D$  ist der Quotient aus der spezifischen Permeabilität  $K_p$  und der Viskosität der Flüssigkeit  $\eta$ . In differentieller Schreibweise ergibt sich für die Flussrate somit:

$$\frac{dV_f}{dt} = \frac{K_p A \Delta p}{\eta L_c} \quad (\text{Gl.23})$$

$Q$	= Flussrate
$K_D$	= Darcy Konstante
$K_p$	= Permeabilität
$\eta$	= Viskosität
$A$	= Filterfläche
$\Delta p$	= Differenzdruck
$L_c$	= Dicke des Filterkuchens
$V_f$	= Gefiltertes Volumen
$t$	= Zeit
$J$	= Verhältnis Volumina Filterkuchen/Filtrat

Adcock et al. [Adc 1957] betrachten den Aufbau eines Filterkuchens als aufeinanderfolgende Deposition von unendlich dünnen Schichten, bei denen der Differenzdruck das überschüssige Wasser (Filtrat) durch den gebildeten Filterkuchen drückt. Das Verhältnis von Volumen des aufgebauten Filterkuchens zu freigesetzter Flüssigkeit bestimmt die Abhängigkeit von Schichtdicke und Filtrat. Reed fasst das Verhältnis von Schichtvolumen zu Filtratvolumen als Faktor  $J$  zusammen [Ree 1995]. Es ergibt sich:

$$A dL_c = J dV_f \quad (\text{Gl.24})$$

Unter der Annahme, dass die Permeabilität des Filterkuchens bestimmend ist, kann diese Beziehung in die Gleichung 23 für  $dV_f$  eingesetzt werden:

$$\frac{dt}{dL_c} = \frac{\eta L_c}{K_p J \Delta p} \quad (\text{Gl.25})$$

Integration führt zu :

$$t = \frac{\eta L_c^2}{2 K_p J \Delta p} \quad (\text{Gl.26})$$

$$\Rightarrow L_c = \sqrt{\frac{2 K_p J \Delta p t}{\eta}} \quad (\text{Gl.27})$$

$$\alpha_c = \frac{1}{K_p} = \frac{B_c (1-\phi_c)^2 S_v^2}{\phi_c^3} \quad (\text{Gl.28})$$

$\alpha_c$	=	Spezifischer Widerstand des Filterkuchens
$\alpha_m$	=	Spezifischer Widerstand des Substrats
$\phi_c$	=	Hohlraumfaktor des Filterkuchens
$\phi_m$	=	Hohlraumfaktor des Substrats
$B_c$	=	Verhältnis Formfaktor/Tortuositätskonante nach Koenzy-Carmen Modell
$S_v$	=	Volumenspezifische Oberfläche

$$L_c = \sqrt{\frac{2 \Delta p t}{\eta \left[ \left( \frac{1-\phi_c-c_v}{c_v} \right) \alpha_m + \left( \frac{1-\phi_c-c_v}{c_v} \right)^2 \frac{\alpha_c}{\phi_m} \right]}} \quad (\text{Gl.29})$$

Das Schichtdickenwachstum wird nach Gleichung 27 neben Druck und Zeit von der Permeabilität des Filterkuchens, dem Feststoffgehalt (er bestimmt die Größe J) und der Viskosität bestimmt. Die Permeabilität wird von der Korngröße der Partikel und deren Packung im Filterkuchen [Aks 1984] bestimmt. Ausgehend von der Gleichung 28 wurde der spezifische Widerstand, der Kehrwert der Permeabilität, theoretisch für Packungen von einheitlich großen kugelförmigen Partikeln berechnet. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in der Abbildung 18 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Filterwiderstand mit zunehmender Korngröße abnimmt. Ist die Korngröße der Filterkuchenpartikel zu groß, sinkt der spezifische Widerstand des Filterkuchens so weit ab, dass der Einfluss des Substrats nicht mehr vernachlässigt werden kann. Die Formel 27 ist in diesem Fall nicht mehr gültig. Dal und Deen haben den Einfluss des Substrats gemäß Gleichung 29 berücksichtigt [Dal 1958].

Für die Güte der Beschichtung ist die Stabilität des Schlickers (vergleiche Kapitel 3.3.1) entscheidend [Agr 2000, Gu 1999, Lev 2000, Til 1986]. Koagulierte Pulver führen zu Fehlern in der Packung der Partikel, so dass Fehlstellen entstehen [Til 1986].



Damit feine Partikel auf der Oberfläche abgeschieden werden, darf die mittlere Partikelgröße der Körner in der Schicht nicht sehr viel kleiner sein als die mittlere Porengröße im Substrat. Deshalb sind je nach gewünschter Trenngrenze der Membran mehrere Zwischenlagen aufzubringen, die allerdings den Filterwiderstand erhöhen. Cot et al. [Cot 1992] umgehen dieses Problem, indem sie die Träger vor der Beschichtung mit einem Polymer imprägnieren. Dadurch werden die Poren gefüllt und verkleinert. Das Polymer wird vor der Sinterung durch einen vorsichtigen Ausbrand entfernt.

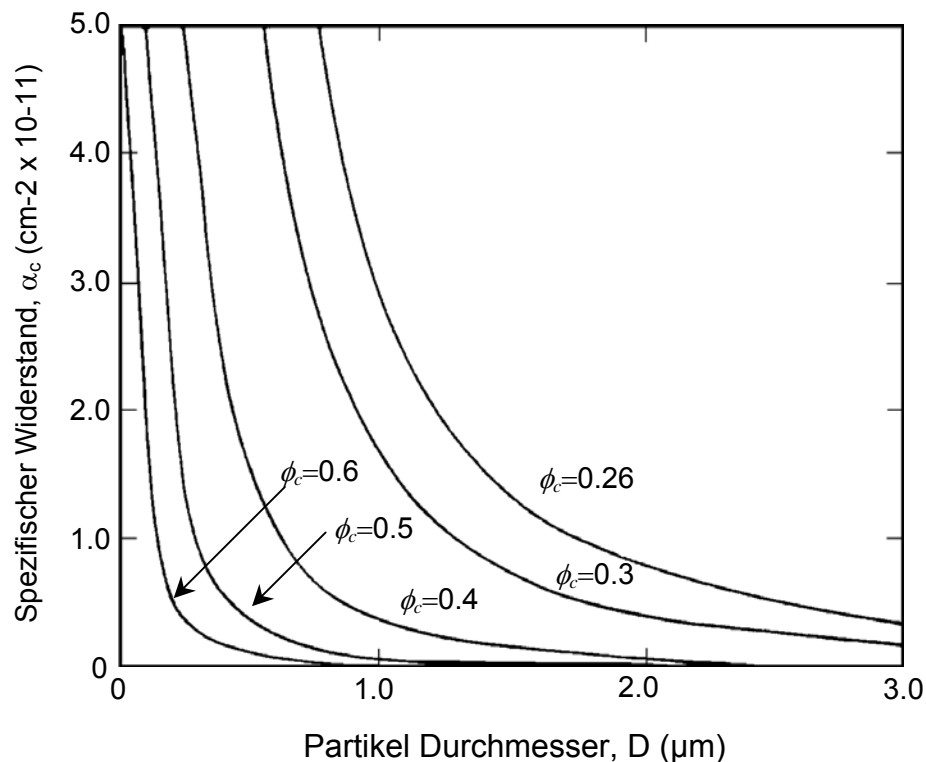


Abbildung 18: Spezifischer Filterwiderstand in Abhängigkeit von Korngröße und Packung ideal kugelförmiger, gleich großer Partikel nach Aksay [Aks 1984]. Die Berechnung erfolgt unter der Annahme, dass der Faktor  $B_c$  gleich fünf beträgt, einem für experimentelle Daten typischen Wert.

Schlickergießen und Tauchbeschichtung bergen Nachteile in sich. Inhomogenitäten im Träger hinsichtlich der Porosität, sowohl im Ausmaß, als auch in der Größe, führen zu Unregelmäßigkeiten in der Schicht [Wes 1999]. Oft werden Filterelemente mehrfach mit der gleichen Suspension beschichtet, um Fehler in der Schicht zu vermeiden. Bei der Tauchbeschichtung können durch den abreißenden Wasserfilm Fehler in der Schicht entstehen, wenn das Werkstück aus dem Bad gezogen wird [Kro 2000]. Versuche, diese Effekte durch kontrollierte Führung des Substrates zu beherrschen, führten zu dem Schluss, dass nur eine möglichst niedrige Ziehgeschwindigkeit hilft, dieses Problem zu minimieren [Kro 2000]. Zusammenzufassen ist, dass Schlickergießen und Tauchbeschichtung zwar einfache und kostengünstige Verfahren sind, jedoch sehr genau kontrolliert werden müssen, um Fehler zu minimieren.

### **3.2.4.3 Druckfiltration**

Die Druckfiltration ist eine Weiterentwicklung des Schlickergießens, um die Fertigungsdauer von Grünkörpern zu verkürzen. Physikalisch liegen die gleichen Beziehungen zugrunde wie beim Schlickergießen oder beim Tauchbeschichten [Adc 1957, Fen 1972, Lan 1987, Ree 1995, Shi 2000]. Bei der Druckfiltration wird der Schlicker zusätzlich mit Druck beaufschlagt. Im Vergleich zum Schlickergießen steht der Druck als zusätzlicher Parameter zur Verfügung, da er nicht vom Kapillarsog der Form bestimmt wird. Es kann daher gezielter Einfluss auf den Prozess genommen werden. Viele Autoren betonen die Bedeutung der Stabilisierung des Schlickers (vergleiche Kapitel 3.3.1) für die Herstellung einer homogenen Schicht [Aks 1984, Fen 1972, Vel 1991].

Bisher existieren nur wenige Ansätze, die Druckfiltration zur Beschichtung von Membranen einzusetzen. So sind Verdampferbauteile für die Verbrennungstechnik über die Druckfiltration hergestellt worden [Drö 2000]. Allerdings wurde mit Füllstoffen gearbeitet, die nach der Formgebung ausgebrannt wurden, so dass die Poren erst im Nachhinein erzeugt wurden. Die Technik entsprach der Formgebung dichter Keramikbauteile. Es existiert ein Ansatz, poröse Hohlfasern mittels Sol-Gel Technik über die Druckfiltration innen zu beschichten [Oku 1991]. Experimente zur Beschichtung von porösen Substraten mit keramischen Pulvern sind nicht beschrieben. In der Veröffentlichung von Janssen et al. wird die Herstellung von mesoporösen Membranen simuliert [Jan 1995]. Es werden Aussagen über die Struktur der Schicht in Abhängigkeit von der Stabilisierung der Suspension, den Beschichtungsparametern und der Struktur des porösen Substrates gemacht.

### **3.2.4.4 Folientechnik**

Unter dem Begriff Folientechnik wird bei der Membranherstellung im Allgemeinen die traditionelle keramische Methode des Foliengießens und des Laminierens verstanden [Bha 1991, Das 1996, Das 1999, Gui 1994, Pas 1996, Sim 1991]. Zur Realisierung von Membranen wird normalerweise eine separate Folie gegossen. Diese wird auf die Substratfolie laminiert und beide werden zusammen gesintert [Lin 1997 II, Sim 1991]. Die Folientechnik bietet den Vorteil, dass die Beschichtung unabhängig vom Einfluss des Substrates erfolgt. Vergleiche zwischen Dip-Coating und Folienbeschichtung haben bei gleichen Materialien eine deutlich gesteigerte Permeabilität bei der über Folientechnik hergestellten Membran gezeigt [Lin 1997 II]. Weiterhin haben Folien im Allgemeinen den Vorteil, dass sie sehr glatte Oberflächen erzeugen, was bei weiteren Beschichtungen vorteilhaft ist [Lin 1997 II]. Ein Auflaminieren auf gesinterte Substrate

ist denkbar, es wurde aber bislang für Membranen noch nicht untersucht. Dafür gibt es wahrscheinlich folgende Gründe: Zum einen besteht beim Aufpressen die Gefahr, das Trägermaterial zu beschädigen. Zum anderen existiert eine Untergrenze in bezug auf die Foliendicke. Reed gibt sie mit 25  $\mu\text{m}$  an [Ree 1995].

Eine Möglichkeit, Substrate mit Folien zu beschichten, bietet das Aufkleben sogenannter Transfertapes. Diese Methode zum Herstellen von Membranen ist neu und wird in dieser Arbeit erstmals untersucht. Die Idee besteht darin, anstatt einer Grünfolie ein Transfertape einzusetzen, das auf das gesinterte Substrat aufgeklebt werden kann. Das Transfertape stellt eine Klebefolie dar, die mit keramischem Pulver gefüllt ist. Durch Ausbrand der Klebmasse verbleibt wie bei einer Grünfolie eine Pulverschicht, die normal gesintert werden kann. Klebefolien können sehr dünn hergestellt werden mit Stärken von nur wenigen  $\mu\text{m}$  [Tes 1996]. Sie lassen sich grob in zwei Arten unterscheiden: gestützte und selbsttragende Klebefolien [Tes 1996]. Bei gestützten Folien wird die Klebmasse auf einen Polymerfilm aufgebracht. Bei selbsttragenden Folien werden mineralische Pulver oder Fasern in die Klebmasse als Verstärkung eingebracht, so dass die Folie handhabbar ist. Der Ansatz, eine selbsttragende Folie mit keramischen Sinterpulvern zu füllen, liegt nahe. Da hier die Übertragung des Pulvers im Vordergrund steht, wird in diesem Zusammenhang von Transfertapes gesprochen. In Kooperation mit der Firma Beiersdorf wurde eine Klebefolientechnik für Membranen entwickelt. Dabei kommen Acrylatmassen zum Einsatz, eine Stoffgruppe, die in der Klebetechnologie sehr verbreitet ist.

Schichten, die mit Klebmassen erzeugt werden, sind in der Literatur beschrieben. Bis auf zwei Ausnahmen werden entweder Glasuren [Sak 1992, Soj 1988 I-II, Tak 1988 I-II, Tom 1991] oder Metallpulverschichten aufgebracht [Kon 1988, Sak 1985 I-II, Sak 1989 I-III]. Bei den Glasuren bedient sich Soji et al. [Soj 1988 I-II] eines Mehrkomponentensystems. Die Glasurpulver werden in ein Polymer eingebettet. Auf dieses Polymer wird eine Schicht eines aushärtbaren Harzes aufgetragen, welches thermisch länger beständig ist als das Polymer. Dieser Verbund wird wiederum mit Hilfe einer Klebmasse auf die Keramik geklebt. Dieser Ansatz soll dazu dienen, besonders gleichmäßige Glasuren herzustellen. Takashi et al. [Tak 1988 II] nutzen einen ähnlichen Aufbau. Hier ist das Pulver in ein Acrylatharz eingebettet. Diese Mischung wird wiederum auf einen Polymerfilm als Träger aufgebracht. Auf der Unterseite des Films befindet sich eine Acrylatmasse zum Verkleben mit der Keramik. Über diese Methode soll die Glasurdicke sehr gut eingestellt werden können. Etwas einfacher stellt sich die Methode von Tominaga et al. [Tom 1991] dar. Sie betten das Glaspulver ebenfalls in ein aushärtbares Harz ein. Diese Mischung wird direkt mit einer Klebeschicht versehen und auf die Keramik aufgebracht. Noch einfacher gehen

Takenoshita et al. vor [Tak 1988 I]. Sie verpressen das Glaspulver zu einer Schicht, die mit Hilfe einer Acrylatmasse auf die Keramik auflaminiert wird. All diesen Methoden folgt der Ausbrand der Hilfsstoffe und das Aufschmelzen der Glasur.

Die Prinzipien zum Aufbringen von Sintermetallpulvern sind ähnlich. Sakuramoto et al. verwenden ein wärmeaushärtbares Polymer, in das Metallpulver eingebracht wurde [Sak 1985 I-II]. Dieses Polymer dient dazu, durch Pyrolyse gezielt den zum Sintern nötigen Kohlenstoffgehalt einzustellen. Als Variante wird diese Polymerschicht mit einer Klebmasse versehen, um sie bei Raumtemperatur aufkleben zu können [Sak 1989 I-II]. Ähnlich dem Ansatz für die Membranklebefolien, die hier in dieser Arbeit verwendet werden, bringen Konishi et al. [Kon 1988] Metallpulver in eine Acrylatmasse ein. Sie kann zu Folien ausgezogen und direkt auf das metallische Substrat geklebt werden. Diese Methode wurde explizit für Sintermetalle entwickelt.

Daneben existieren noch zwei weitere Anwendungen von Transfertapes mit keramischen Pulvern. Bei der einen wird ein Kohlenstofffilm durch Pyrolyse (Erhitzen ohne Sauerstoff) einer Mischung aus Graphit und Klebmasse erzeugt [Shi 1994]. Bei der anderen Anwendung dient eine mit CERMET-Pulver gefüllte Polymerfolie ohne weitere Temperaturbehandlung als Schutzschicht für metallische Flächen [Sak 1987].

Wie die Literatursauswertung zeigt, findet die Klebetechnik durchaus Anwendung beim Aufbringen von Pulverschichten. Es werden jedoch Mehrkomponentensysteme mit verschiedenen Polymeren angewendet, ungefüllte Klebmassen eingesetzt, oder explizit Metallpulver verwendet. Es sind keine Prozesse zum Herstellen von Membranen beschrieben. In der Literatur findet sich auch keine Untersuchung über die Eigenschaften derart hergestellter Membranen. Daher wird in dieser Arbeit die Eignung der Klebetechnik zur Fertigung von keramischen Membranen untersucht und im Vergleich zu den anderen betrachteten Methoden bewertet.

### ***3.3 Stabilisierung wässriger keramischer Suspensionen***

#### **3.3.1 Allgemeines**

Für die schlickerbasierten Beschichtungsmethoden Elektrophorese, Druckfiltration und Dip-Coating ist die Herstellung einer möglichst stabilen Suspension die Grundlage für homogene Beschichtungen. Stabile Suspensionen sind insbesondere durch ihr Sedimentationsverhalten gekennzeichnet. Sie bilden ein dichtes Sediment mit einem trüben Überstand. Dieses ist in der Abbildung 19a dargestellt. Die Stabilität einer Suspension hängt von vielen Faktoren ab, unter anderem von der Ladung der Partikel, der Partikelgröße und dem Feststoffgehalt.

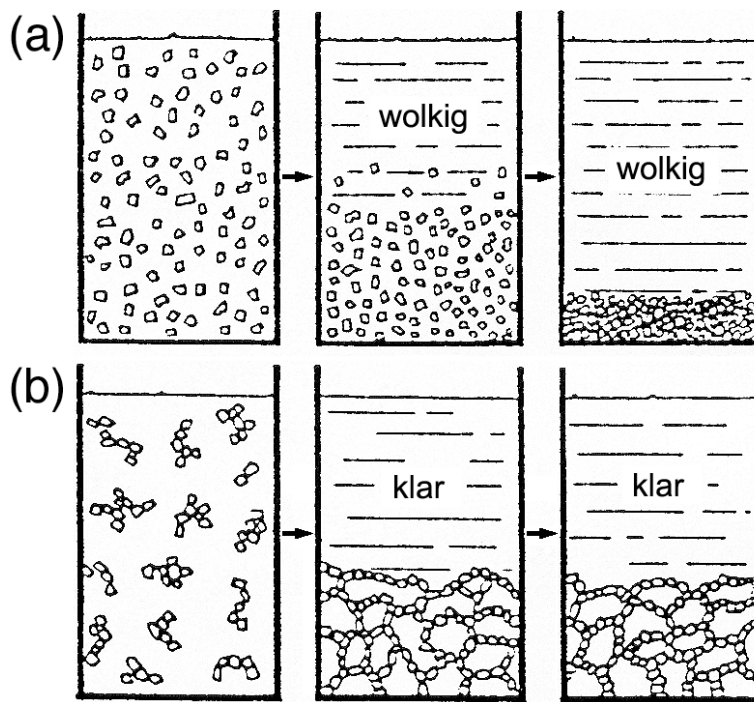


Abbildung 19: Sedimentationsverhalten in (a) deflokkulierten (=stabilisierten) und (b) koagulierten Suspensionen nach Reed [Ree 1995].

Für Beschichtungen ist sehr wichtig, dass der Schlicker nicht flokkuliert bzw. koaguliert vorliegt. Beides bezeichnet einen Zustand, bei dem in der Suspension zwischen den Partikeln keine Abstoßung existiert. Liegt eine starke Neigung zur Flokkulation vor, führt das zu einer sehr lockeren Packung der Partikel in den abgeschiedenen Schichten. Flokkulierte Suspensionen weisen große Partikelverbunde auf, die sehr schnell ausfallen, wie in Abbildung 19b illustriert. Charakteristisch ist ein klarer Überstand, da auch feine Partikel bei der Koagulation gebunden werden.

Speziell in wässrigen Systemen wird die Stabilität von Suspensionen maßgeblich vom Zetapotential der Partikel beeinflusst. Es ist ein Maß für die Ladung der Partikel. Ist es hoch, stoßen sich gleichgeladene Pulverteilchen ab, so dass keine Flokkulation auftritt. Das Zetapotential stellt das Potential an der Scherebene der Gegenionen dar. Die Skizze in Abbildung 20 verdeutlicht dieses. Dort ist auch die Doppelschicht dargestellt. Der reziproke Wert der Doppelschichtdicke wird auch Debye-Hückel-Parameter genannt. Die Dicke wird von der Ionenstärke des Elektrolyten bestimmt. Je höher die Konzentration an Ionen ist, desto stärker wird die Doppelschicht komprimiert, die Dicke nimmt ab. Im Extremfall kann eine sehr hohe Ionenstärke zu einer Flokkulation führen. Einen weiteren Einfluss auf die Partikel übt die Gravitation aus. Sie ist immer vorhanden und kann nicht unterbunden werden. Wie in der Abbildung 16 im Kapitel 3.2.4.1 skizziert, wirkt die Stokesche Reibung der Gravitationskraft entgegen (vergleiche auch Formel 14). Sehr kleine Partikel weisen eine sehr geringe Masse auf. Bei ihnen ist die Gewichtskraft so gering, dass die Sedimentation im Wechselspiel mit

der Reibung extrem langsam abläuft. Das bedeutet, dass bei einer ruhenden Suspension die Partikel erst über einen längeren Zeitraum (Tage, Wochen oder Monate) ein Sediment bilden. Zudem wirkt bei sehr feinen Partikel die Brownsche Molekularbewegung dem Absinken entgegen. Die Stabilität einer Suspension ist deshalb auch von der Korngröße der Partikel abhängig, sofern eine Abstoßung zwischen den Partikeln gegeben ist. Ein hoher Feststoffgehalt begünstigt die Stabilität, da sich die Partikel gegenseitig in der Schwebe halten. Bei dem in dieser Arbeit betrachteten Stoffsystem ist die eingesetzte Siliciumcarbidkörnung F1200 allerdings zu grob (vergleiche Kapitel 5.1.1) und die Konzentration zu gering (vergleiche Kapitel 4.2), als dass diese Mechanismen zum Tragen kommen können. Deshalb besteht die einzige Möglichkeit, die Stabilität zu steigern, in der Einflussnahme auf das Zetapotential. Eine vorzeitige Sedimentation muss durch Rühren vermieden werden.

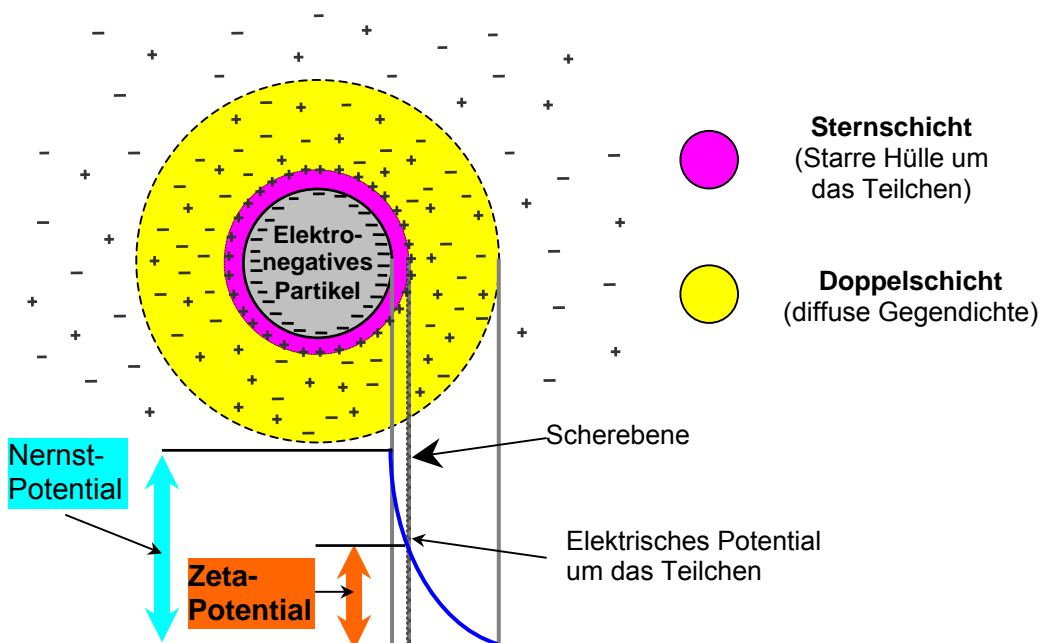


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Zetapotentials nach Schulle [Sch 1996].

### 3.3.2 Stabilisierung wässriger Systeme über das Zetapotential

Generell ist die Packung der Partikel in einem Grünkörper von der Stabilisierung des Schlickers abhängig. Speziell für die Druckfiltration wird dieses in Fachbüchern [Ree 1995] und Artikeln [Fen 1972, Vel 1991] dargelegt. Dass damit das Zetapotential großen Einfluss auf die Porenstruktur in Grünkörpern hat, wird am Beispiel der Abbildung 21 deutlich.

Die Stabilisierung von Schlickern kann durch organische Additive, durch pH-Verschiebung und/oder durch spezifische Adsorption von Ionen erreicht werden [Ree 1995]. Organische Additive wirken entweder sterisch, elektrostatisch oder

elektrosterisch. Bei der sterischen Stabilisierung werden kurzkettige Polymere auf der Oberfläche der Partikel abgeschieden, die wie Abstandshalter wirken. Dadurch wird eine Annäherung der Partikel zueinander unterbunden. Die elektrostatische Stabilisierung basiert auf polaren kurzkettigen Polymeren oder Ionen, die auf der Oberfläche angelagert werden und durch gleichpolige Abstoßung stabilisierend wirken. Die elektrosterische Stabilisierung ist eine Kombination beider Mechanismen.

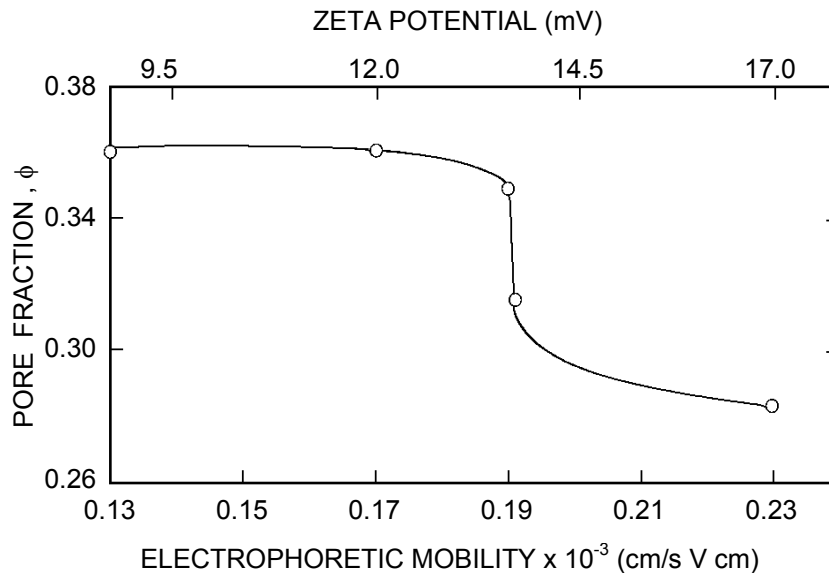


Abbildung 21: Porenanteil in Grünkörpern, die über Druckfiltration hergestellt wurden. Er sinkt, wenn die Stabilisierung (ausgedrückt über das Zetapotential und die Elektrophoretische Mobilität) erhöht wird (Aluminiumoxid Schlicker, mit Ammoniumpolymethacrylat deflokkuliert). [Ree 1995].

Bei der pH-Verschiebung wird die Tatsache ausgenutzt, dass das Zetapotential abhängig vom pH-Wert ist (siehe Abbildung 22a). Am sogenannten "isoelektrischen Punkt" (IEP) beträgt das Potential null [Ree 1995]. Dort ist keinerlei Abstoßung und infolgedessen keine elektrostatische Stabilisierung vorhanden. Durch eine Verschiebung weg von diesem Punkt mit Hilfe von Säuren oder Laugen erfolgt eine Stabilisierung. In der Abbildung 22a ist auch der Effekt der Ionenstärke ersichtlich. Durch eine erhöhte Konzentration von Ionen wird die Doppelschicht komprimiert, was den Betrag des Zetapotentials beeinflusst. Wird eine spezifische Ionensorte an die Pulveroberfläche adsorbiert, kann die Lage des isoelektrischen Punktes (IEP) verändert werden, siehe Abbildung 22b.

Liegen in einer Suspension Partikel mit entgegengesetzter Ladung vor, bilden sich aufgrund der Anziehung der beiden Spezies schnell Agglomerate. Dieses führt zur Flokkulation (rapide Sedimentation der Partikel) der Suspension. Es existieren auch Ansätze, die entgegengesetzten Ladungen für eine spezifische Adsorption gezielt zu nutzen, um einen stabilen Schlicker herzustellen. Dazu wird eine Spezies auf der Oberfläche der anderen angelagert. So sprechen Kaya et. al. [Kay 1998] von einer

"homogenen Heterocoagulation" bei der sich nanoskalige Boehmit- und Quarzpartikel gegenseitig stabilisieren. Im Stoffsystem  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  wurden positiv geladene Yttriumoxid-Sol Partikel gezielt auf dem negativ geladenen Siliciumnitrid adsorbiert [Lid 1991]. Das gleiche, auf nanoskaligen Solen basierende Prinzip, wurde auch auf LPS-SiC ( $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ) angewandt [Lid 1995]. Hirata et. al. haben ebenfalls Untersuchungen sowohl im  $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$ -System [Hir 1998, Hir 1999 I], als auch im  $\text{SiC-Y}_2\text{O}_3$ -System [Hir 2003] vorgenommen. Im  $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$ -System wird einerseits die Bildung und die Adsorption von Aluminiumhydroxid an das Siliciumcarbid beschrieben. Andererseits wird die Einflussmöglichkeit über den pH-Wert diskutiert [Hir 1999 I-II]. Für das  $\text{SiC-Y}_2\text{O}_3$ -System wird die These aufgestellt, dass durch Wechselwirkung von Polyacrylat mit Yttrium-Ionen auf der Oberfläche vom Siliciumcarbid das System stabilisiert wird [Hir 2003]. Die gezielte Stabilisierung des Siliciumcarbids wird bei Wang et al. [Wan 1995] durch den Einsatz von Polyethylenimin (PEI) im System  $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  beschrieben.

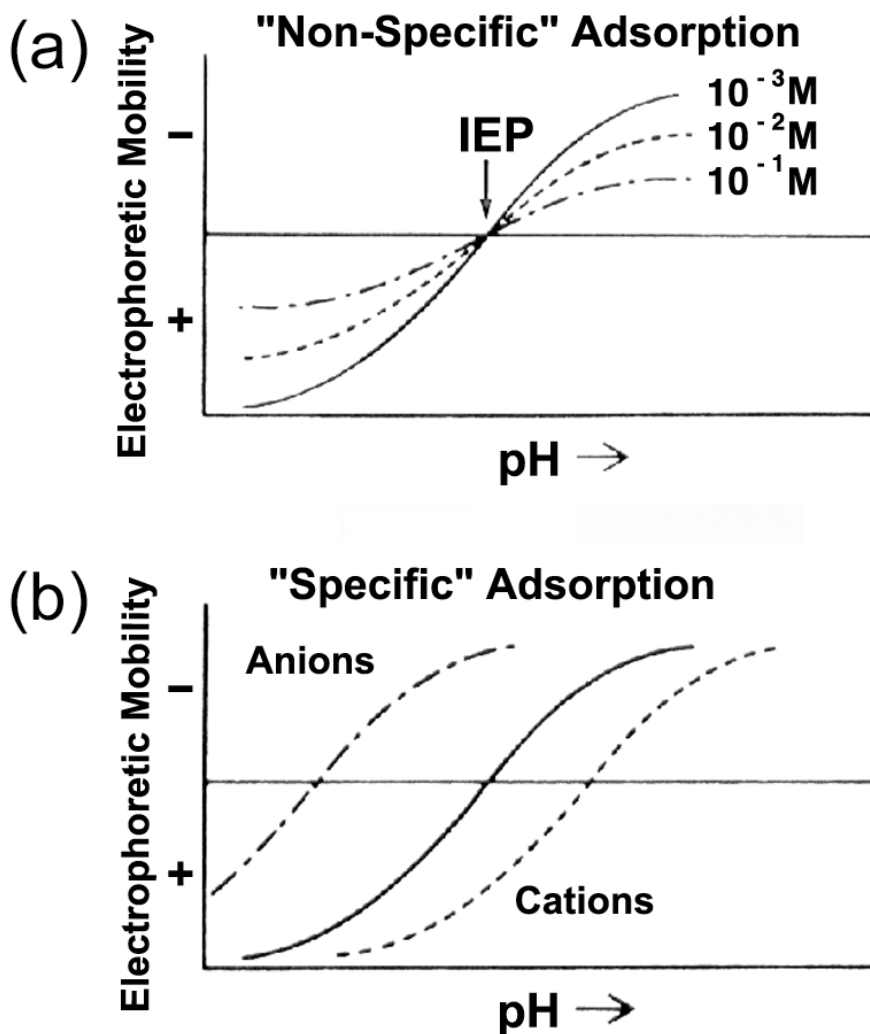


Abbildung 22: Einfluss des pH-Werts auf die elektrophoretische Mobilität im Fall von unspezifischer (a) und spezifischer Adsorption (b). Nach Reed [Ree 1995].



Die in dieser Arbeit untersuchten schlickerbasierten Methoden (vergleiche Kap 5.2) unterscheiden sich maßgeblich im Feststoffgehalt. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde mit der gleichen Stammsuspension gearbeitet und diese im Nachhinein auf die entsprechenden Konzentrationen eingestellt.

Für die vorliegende Arbeit wurde in dem Dreistoffsystem  $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  die spezifische Adsorption von Yttriumionen bzw. Yttriumhydroxiden auf das Siliciumcarbid zur Stabilisierung verfolgt. Im Gegensatz zu Lidén et. al. [Lid 1995] wurden keine nanoskaligen Sole als Ausgangsstoffe verwendet, um den Prozess möglichst einfach zu gestalten. Desweiteren wurde auf organische Hilfsstoffe verzichtet, um Konzentrationseffekte beim Verdünnen der Stammsätze ausschließen zu können.

### **3.4 Zusammenfassung und Motivation**

Die Literaturübersicht hat gezeigt, dass keramische Filter interessante Materialien für die Trenntechnik sind. Der Grund hierfür liegt in ihrer großen Beständigkeit (Abrasion und Korrosion) im Vergleich zu anderen Werkstoffen (Metall, Glas und Polymere). Aber auch die bestehenden keramischen Filtermaterialien sind in aggressiven Medien nur bedingt haltbar. Siliciumcarbid ist daher mit seiner hohen Härte und seiner Korrosionsbeständigkeit eine interessante Alternative. Es ist jedoch schwierig, es in reiner Form zu sintern. Daher wurden in der Vergangenheit viele Materialvarianten mit unterschiedlichen Additivsystemen entwickelt. Den besten Kompromiss zwischen dem Einstellen definierter Porenstrukturen einerseits und dem Ausschöpfen der Eigenschaften von Siliciumcarbid andererseits stellt das poröse LPS-SiC dar.

Um Membranfilter aus LPS-SiC herzustellen ist ein asymmetrischer Aufbau nötig, bei dem Substrate mit feinporösem Material beschichtet werden. Daher sind Untersuchungen über den Aufbau von asymmetrischen Filterstrukturen auf Basis von LPS-SiC Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Traditionell werden solche Membranen über Tauchbeschichtung bzw. Schlickerguss hergestellt. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Beschichtung oftmals wiederholt werden muss, um eine hohe Güte der Membranen zu erreichen [Bha 1991]. Deshalb werden alternativ auch die Druckfiltration, die elektrophoretische Abscheidung und die Anwendung der Transfermethode aus der Folientechnik betrachtet. Die Güte der Beschichtung wird bei den schlickerbasierten Methoden maßgeblich von der Stabilisierung des Systems bestimmt. Sie hängt von der Korngröße und der Ladung der Partikel ab. Die Partikelgröße wird von der einzustellenden Porengröße vorgegeben. Auf die elektrostatische Stabilisierung kann jedoch über das Zetapotential der Pulver Einfluss genommen werden.

## **4 Experimentelle Methoden**

In diesem Kapitel werden die Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden vorgestellt. Die Darstellung der Beschichtungsverfahren steht dabei im Vordergrund.

### **4.1 Herstellung der Substrate**

Die Substrate wurden aus porösem LPS-SiC hergestellt. Die Herstellung erfolgte durch Verpressen des Versatzes T 708 mit einem Druck von 75 MPa. Die Bezeichnung ergibt sich aus der fortlaufenden Nummerierung aller Versätze am IKTS. Die Rezepturen (Mengen des Sinteradditivs sowie der Binde- und Presshilfsmittel) beruhten auf den Erfahrungen der im Fraunhofer IKTS gefertigten porösen LPS-SiC Materialien. Die Substrate der Abmessung Ø50 x 5 mm wurden aus isostatisch gepressten und gesinterten Körpern der Abmessung Ø60 x 25 mm (grün) durch Schleifen hergestellt. Die Scheiben der Abmessungen Ø90 x 2mm und 40 x 40 x 4 mm wurden durch Schleifen aus uniaxial gepressten und gesinterten Körpern der Abmessung 120 x 120 x 25 mm (grün) gefertigt.

### **4.2 Pulver- und Schlickercharakterisierung**

Die Partikelgrößenverteilung der Rohstoffe wurde nach dem Lasergranulometrie-Verfahren bestimmt. Dazu wurde ein Mastersizer S von der Firma Malvern Instruments benutzt. Für jede Messung wurde das Pulver in 0,1 prozentiger Natriumhexamethaphosphat- (NHMP) Lösung unter Ultraschall dispergiert.

Die Pulveroberfläche ist über die BET-Methode bestimmt worden. Als Instrument diente das ASAP 2010 von Quantachrome. Vor der Messung sind die Pulver bei 300°C unter Vakuum ausgeheizt worden.

Die Aufnahmen von Pulvern aus pH-eingestellten Suspensionen erfolgten mittels eines hochauflösenden Feldemissionsrasterelektronenmikroskops (FEREM) der Firma Leo vom Typ 982. Dazu wurde hochverdünnte Suspension (0,01 Masseprozent) mit Unterdruck abgefiltert. Als Membranen wurden Polycarbonatmembranen vom Typ PC 40 der Firma Schleicher & Schüll eingesetzt. Die Membranen wurden auf Probenträger aufgeklebt, im Exsikkator getrocknet und besputtert.

Die Messung des Zetapotentials sowie der Agglomeratgröße im Schlicker wurde an den Stammansätzen in einer Konzentration von fünf Masseprozent durchgeführt. Zur Charakterisierung diente ein Accoustosizer der Firma Collidal Dynamics PTY Ltd. Er

kann simultan das Zetapotential und die Partikelgrößenverteilung messen. Das Messprinzip basiert auf der Bestimmung von Ultraschallwellen, die Partikel in einer Suspension generieren, wenn sie in einem elektrischen Hochfrequenzfeld oszillieren [Acc 1995]. Das Zetapotential und die dynamische Mobilität sind folgendermaßen miteinander verknüpft [Knö 1997]:

$$\mu_d = \frac{2 \varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{3 \eta} G \left( \frac{\omega a^2}{\nu} \right) (1 + f(\lambda_D, \omega^*)) \quad (\text{Gl.30})$$

Mit:  $\omega^* = \frac{\omega \varepsilon_r \varepsilon_0}{K^\infty} \quad (\text{Gl.31}) \quad \text{und} \quad \lambda_D = \frac{K_s}{K^\infty a} \quad (\text{Gl.32})$

$\mu_d$ = dynamische Mobilität	$\eta$ = Viskosität des Elektrolyten	$\lambda_D$ = Dukhin-Zahl = $(K_s/K^\infty r)$
$\varepsilon_r$ = el. Permittivitätszahl des Partikels	$\omega$ = Frequenz des angelegten el. Feldes	$K_s$ = Leitfähigkeit der Oberfläche des Partikels
$\varepsilon_o$ = Dielektrizitätskonstante	$r$ = Partikelradius	
$\zeta$ = Zetapotential	$\nu$ = kinematische Viskosität	$K^\infty$ = Leitfähigkeit des Elektrolyten
$G$ = Korrekturfunktion	$f$ = Korrekturfunktion	$\omega^* = (\omega \varepsilon_r \varepsilon_0 / K^\infty)$

Die Funktionen G und f stellen Korrekturfunktionen dar. Eine detaillierte Beschreibung der sehr komplexen Zusammenhänge findet sich bei Knösche [Knö 2001], O'Brian et al. [Bri 1995] sowie im Handbuch des Accoustosizers [Acc 1995]. Während der Messung der Stammansätze traten beim Fitten dieser Funktionen Fehler auf. Anstelle des Zetapotentials  $\zeta$  konnte daher nur ein unkorrigiertes Zetapotential, hier  $\zeta^*$  genannt, bestimmt werden. Angaben zum eigentlichen Zetapotential konnten nicht gemacht werden. Aussagen zu elektrostatisch stabilen Bereichen und zu isoelektrischen Punkten sind aber möglich, wie Knösche et al. am Beispiel von feindispersen Titanoxidsuspensionen gezeigt haben [Knö 1997]. Die Bestimmung von Partikelgrößen war auch von den Fehlern beim Fitten betroffen, die Ergebnisse geben daher nur einen Trend wieder.

### 4.3 Schlickerherstellung

Für die Schlickerherstellung wurde zuerst die Sinteradditivmischung hergestellt. Im ersten Schritt wurden dazu 130 g Yttriumoxidpulver mit Aluminiumoxidmahlkugeln in 150 g deionisiertem Wasser in einer Planetenkugelmühle bei 200 U/min in einem 500

ml Sinterkorund Mahltopf für zwei Stunden aufgemahlen. Dadurch erlangte es eine pastöse Konsistenz. Aufgeschlossenes Yttriumoxid wurde mit Aluminiumoxid mit der eutektischen Zusammensetzung 80 Molprozent Aluminiumoxid und 20 Molprozent Yttriumoxid (vergleiche Kapitel 3.1.4.7) gemischt. 300 g der Mischung wurden in 250 g deionisiertem Wasser unter gleichen Bedingungen wie beim Aufschluss des Yttriumoxids in der Planetenkugelmühle homogenisiert. Bei der Berechnung wurde der Wassergehalt des pastösen, vorgemahlenen Yttriumoxids mit einbezogen. Der Feststoffgehalt der Sinteradditivmischung lag im Bereich von 50 bis 55 Prozent.

Für die Beschichtungssuspensionen wurde ein Stammschlicker hergestellt. Der Schlicker wurde für die Druckfiltration bis zu 0,1 Masseprozent verdünnt. Bei dieser Verdünnung unterliegt der Feststoffgehalt, bedingt durch die Ansatzmenge von 10 Litern, einer Toleranz von  $\pm 0,01$  Masseprozent, d.h. einer Schwankung von  $\pm 10$  Prozent des Messwertes.

Angesetzt wurde der Stammschlicker mit einem Feststoffgehalt von fünf Masseprozent. Der Sinteradditivgehalt im Feststoff betrug zehn Prozent, sofern nicht explizit andere Gehalte eingestellt wurden. Die Ansatzgröße betrug 0,5 oder 1,0 kg. Für die Berechnung des Ansatzes wurde der Wassergehalt der Sinteradditivvormischung, als auch des Siliciumcarbidpulvers berücksichtigt. Damit ergeben sich beispielhaft für einen 500 g Ansatz folgende Gehalte:

Tabelle 5: Beispiel einer Zusammensetzung für die Stammsuspension bei einen Ansatz von 500 g.

<b>SiC: 90% des Feststoffs</b>	<b>Sinteradditiv (SA): 10% des Feststoffs</b>		<b>5% Feststoff im Schlicker <math>\Rightarrow</math> 95% wässriges Medium</b>	
<b>SiC</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Wasser aus SA-mischung und SiC-Pulver</b>	<b>Deionisiertes Wasser oder Salzsäure pH3</b>
22,5 g	1,61 g	0,89 g	ca. 2 g	ca. 473 g
$5,6 \cdot 10^{-1}$ mol	$1,6 \cdot 10^{-2}$ mol	$3,9 \cdot 10^{-3}$ mol	$\sim 1,1 \cdot 10^{-1}$ mol	H <sub>2</sub> O: $\sim 2,6 \cdot 10^1$ mol ggf. HCl: $\sim 4,7 \cdot 10^{-4}$ mol

Für die Herstellung der Stammsuspension wurde zunächst die Sinteradditivmischung von Hand im Medium vordispersiert. Als Medium dienten demineralisiertes Wasser oder verdünnte Salzsäure mit einem pH-Wert von 3. Das vordispersierte Sinteradditiv wurde mit einem Ultraturrax der Firma IKA für eine Minute bei 7000 U/min aufgeschlossen. Weiterhin ist die Suspension mit Hilfe einer Ultraschallsonde für eine Minute dispersiert worden. Vor der Zugabe des Siliciumcarbids erfolgte in jedem Fall eine Einstellung auf einen pH-Wert von 7. Eingestellt wurde mit verdünnter Salzsäure- oder Ammoniaklösung. Das Siliciumcarbid ist bei 250 U/min eingerührt worden. Im Anschluss erfolgte erneut die Einstellung auf pH 7. Verarbeitet wurden die

Stammansätze frühestens nach 24 Stunden, um einen Gleichgewichtszustand sicherzustellen. Vor der Verarbeitung wurden die Stammansätze erneut aufgerührt, um das zwischenzeitlich gebildete Sediment zu redispergieren.

#### **4.4 Beschichtungsverfahren**

##### **4.4.1 Druckfiltration**

Für die Druckfiltration der LPS-SiC Keramik musste eine neue Apparatur konzipiert und aufgebaut werden. Das Prinzip ist in der Abbildung 23 dargestellt. Die verwendete Siliciumcarbidkörnung F1200 ist mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 3 bis 4  $\mu\text{m}$  noch zu grob, um sie dauerhaft dispergiert zu halten. Daher musste die Apparatur so ausgelegt werden, dass die Sedimentation vor dem eigentlichen Beschichten unterdrückt werden kann. Weiterhin sollte die Beschichtungsanlage möglichst variabel konstruiert sein, um verschiedene Geometrien beschichten zu können. Eine Skizze der Beschichtungskammer zeigt die Abbildung 24. Die Apparatur besteht aus zwei Kammern. Die obere Kammer nimmt den Schlicker auf, während die zweite das Filtrat auffängt. Die Platte, die die Kammern trennt, dient als Probenhalter. Für jede Substratvariante wurde eine spezielle Platte gefertigt. Zwei Apparaturen sind gebaut worden. Die kleine Version hat mit einem Durchmesser von 98,5 mm und einer Kammerhöhe von 100 mm ein Fassungsvermögen von zirka 0,8 Litern. Mit ihr wurden Proben mit einem Durchmesser von 50 mm beziehungsweise mit Kantenlängen von 40 Millimetern beschichtet. Alternativ wurde eine Apparatur mit einem Innendurchmesser von 235 mm und einer Kammerhöhe von 70 mm angefertigt. Sie kann bis zu drei Liter Schlicker fassen. In ihr erfolgte die Beschichtung von Substraten mit 90 und 160 mm Durchmesser. Die Aufbauten wurden so angeordnet, dass die Proben waagrecht lagen. Das ermöglicht ein Rühren des Schlickers vor der Beschichtung und unterbindet die vorzeitige Sedimentation. Das Bild in Abbildung 25 zeigt den Aufbau der großen Apparatur. Um Schlickerreste ablassen zu können, ist die Apparatur kippbar gelagert. Das Herzstück der Druckfiltrationsanlage ist die Drucksteuerung. Erst sie ermöglicht die genaue Kontrolle des Beschichtungsvorgangs. Die Steuerung wurde bei der Firma Festo hergestellt und arbeitet rein pneumatisch. Sie erlaubt es, den Druck und die Zeit vorzugeben. Es sind Zeiten von wenigen Sekunden bis zu fünf Minuten einstellbar. Der Druck kann bis zu zwei Bar betragen. Durch den Start der Steuerung wird der eingestellte Druck auf die Kammer aufgegeben und eine Zeitschaltuhr gestartet. Nach Ablauf der Zeit wird der Druck sofort abgebaut.

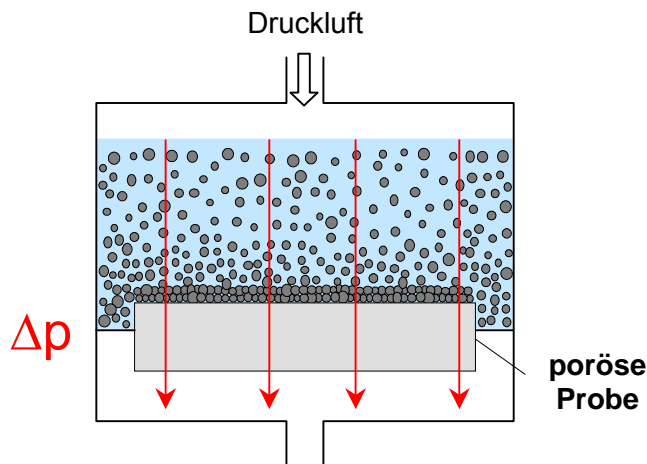


Abbildung 23: Prinzip der Druckfiltration.

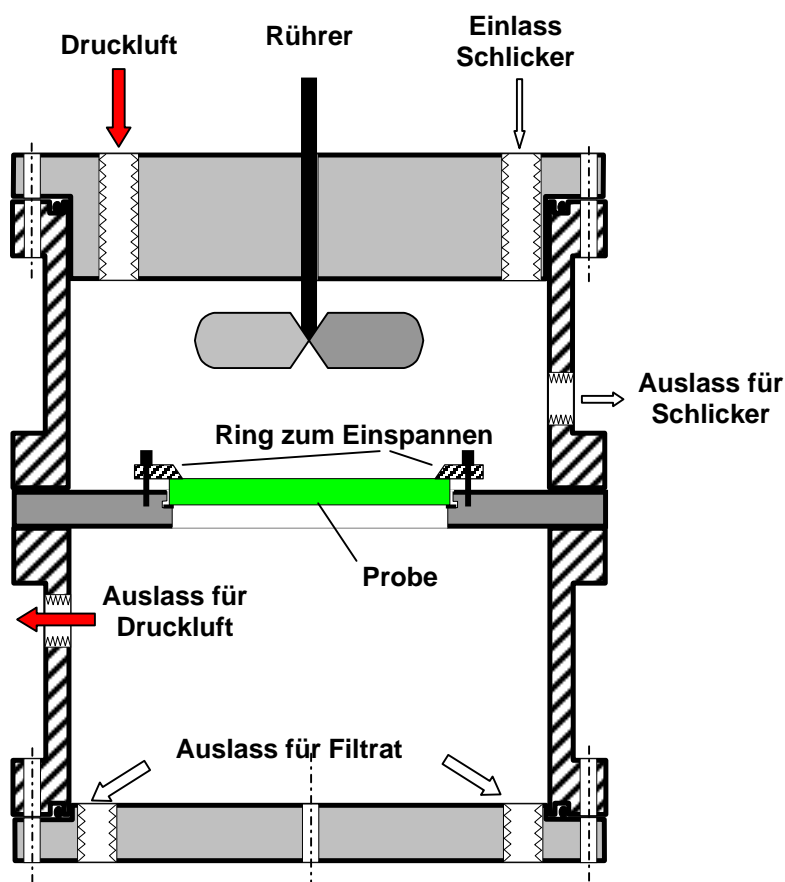


Abbildung 24: Prinzipskizze der Beschichtungskammer. Sie besteht aus zwei Hälften, die von dem Probenhalter getrennt werden. Durch Austausch des Probenhalters ist es möglich, unterschiedliche Geometrien zu beschichten.

Zum Beschichten wurden die Proben in deionisiertes Wasser gelegt und in einem Exsikkator für zehn Minuten evakuiert. Die feuchte Probe ist in die Apparatur eingespannt worden. Der Beschichtungsschlicker wurde vor der Beschichtung auf pH-Werte zwischen 7 und 7,5 eingestellt. Nach dem Befüllen wurde der Schlicker mit 250 U/min in der Anlage gerührt, um die Sedimentation zu verhindern. Direkt vor der Beschichtung wurde der Rührer ausgeschaltet und die Drucksteuerung gestartet. Nach

der Beschichtung wurde überschüssiger Schlicker abgekippt, die Probe entnommen und staubgeschützt getrocknet.

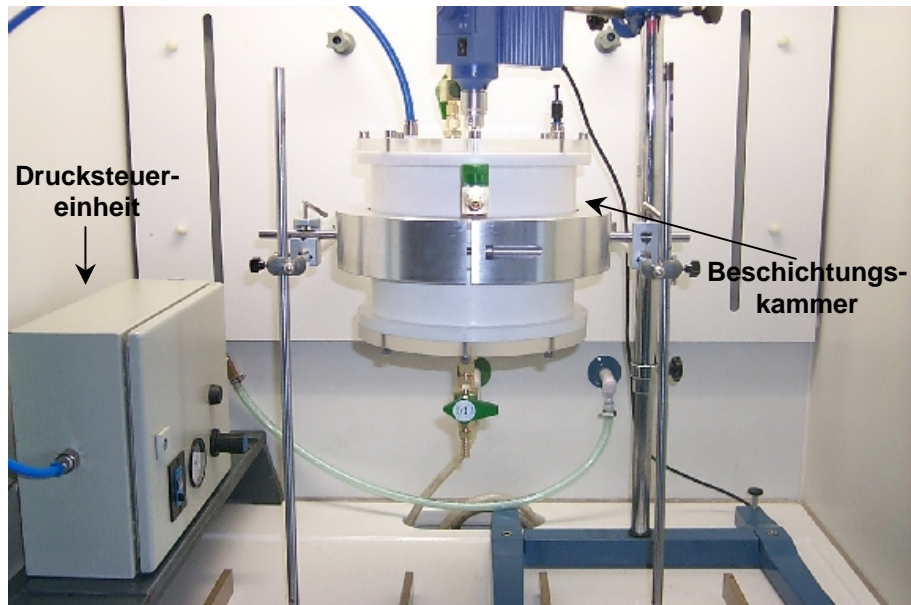


Abbildung 25: Foto der Beschichtungsapparatur.

#### 4.4.2 Elektrophoretische Deposition (EPD)

Der Aufbau der EPD-Beschichtungsapparatur ist in der Abbildung 26 skizziert. Sie basiert auf dem Aufbau für die Druckfiltrationsversuche (vergleiche Kapitel 4.3.1). Alle Versuche wurden mit LPS-SiC F500 Trägerplatten der Maße 40 x 40 x 4 mm (L x B x H) durchgeführt. Die Apparatur bot die Option, die Probe während der Beschichtung zu kontaktieren. Sie wurde in den Versuchen aus zwei Gründen waagrecht gelagert. Zum einen, um eventuell entstehende Gase an der Decke der Apparatur zu sammeln, so dass der Prozess ungestört ablaufen kann. Zum anderen musste eine Sedimentation vermieden werden. Durch die waagerechte Lage konnte in die Beschichtungskammer ein Rührfisch eingebracht werden. Mit Hilfe eines Magnetrührers wurde der Schlicker bis zum Start der Beschichtungsversuche gerührt gehalten. Die Beschichtungsversuche mittels Elektrophorese wurden mit der Stammsuspension mit einem Feststoffgehalt von fünf Masseprozent durchgeführt. Die Leitfähigkeit des Beschichtungsschlickers wurde im Bereich zwischen 100 und 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  mit Hilfe von Ammoniumchlorid variiert. Der Elektrolyt wurde auf die gleiche Leitfähigkeit wie der Schlicker eingestellt. Auch der pH-Wert des Elektrolyten wurde auf den der Suspension angeglichen. Er lag zwischen pH 7 und 7,5. Die Versuche wurden strombegrenzt durchgeführt. Die Spanne lag hier zwischen 10 und 50 mA. Die Dauer der Versuche ist zwischen 15 und 120 Sekunden variiert worden. Versuche wurden sowohl mit, als auch ohne Kontaktierung der Substrate durchgeführt. Für die Versuche

sind die porösen Substrate zuvor in einem Exsikkator für zehn Minuten bei Unterdruck mit dem Elektrolyten getränkt worden.

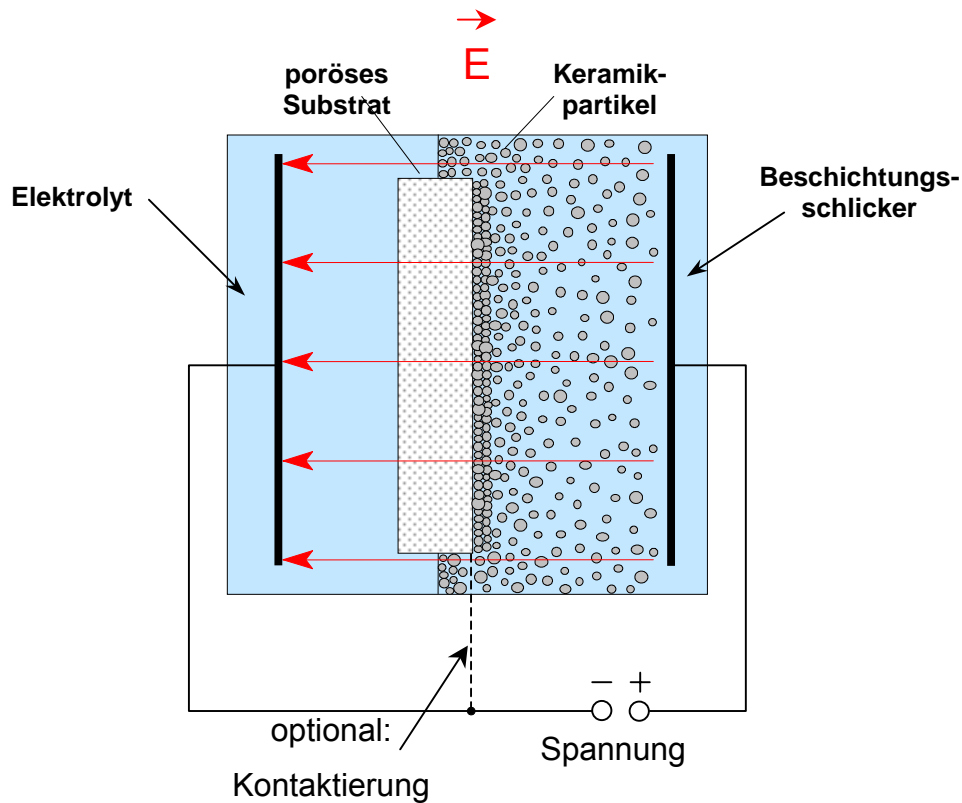


Abbildung 26: Prinzipieller Aufbau der EPD-Apparatur.

#### 4.4.3 Tauchbeschichtung

Der Versuchsaufbau ist in der Abbildung 27 skizziert.

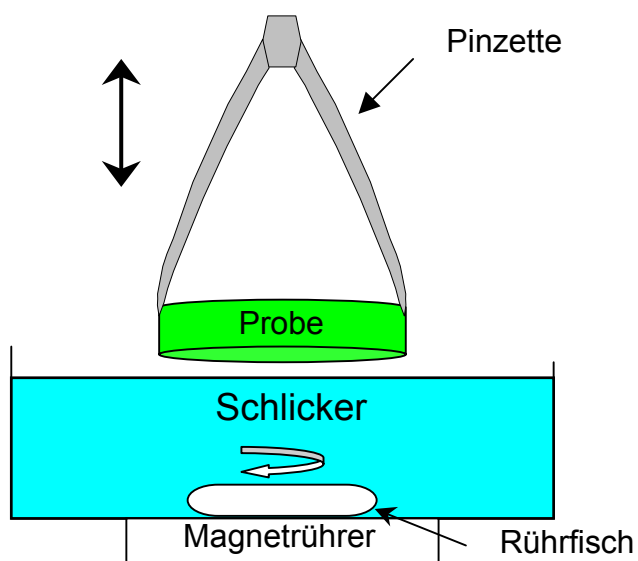


Abbildung 27: Skizze zum Aufbau/Ablauf der Tauchbeschichtung.



Um eine deckende Schicht einstellen zu können, mussten für die Tauchbeschichtung die porösen LPS-SiC Substrate voroxidiert werden (siehe Kapitel 4.4). Damit wurde das Material hydrophil und saugfähig (vergleiche Kapitel 3.1.3). Sofern nicht anders angegeben, diente eine Stammsuspension mit fünf Masseprozent Feststoffgehalt als Schlicker. Der Schlicker wurde vor der Beschichtung auf einen pH-Bereich zwischen 7 und 7,5 eingestellt. Der Schlicker wurde bis unmittelbar vor dem Tauchvorgang gerührt gehalten, um eine Sedimentation zu vermeiden. Die trockenen Substrate wurden von Hand in den Schlicker flächig eingetaucht. Die Trocknung erfolgte wie bei den druckfiltrierten Proben.

#### 4.4.4 Transfertapes

Die Transfertapes wurden in Kooperation mit der Firma Beiersdorf entwickelt. Für die Transfertapes wurde das Sinteradditiv nicht in Wasser, sondern in einem alkoholischen Medium aufbereitet. Der Ablauf war der gleiche wie bei der Sinteradditivpräparation für das wässrige System. In Alkohol wurde zuerst das Yttriumoxid in einer Planetenkugelmühle aufgeschlossen. Später wurde die Mischung aus Aluminiumoxid und Yttriumoxid im gleichen Medium in der Planetenkugelmühle homogenisiert.

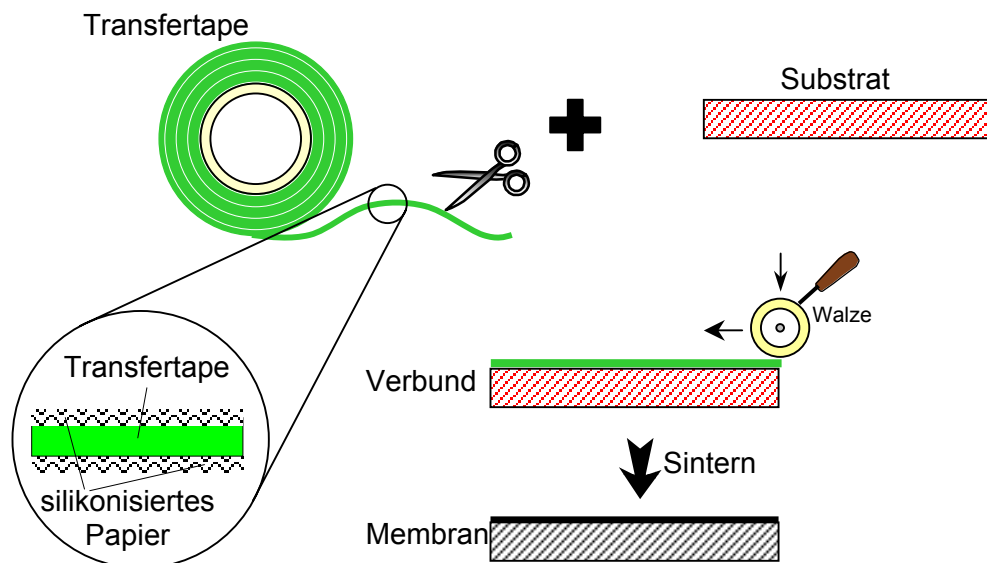


Abbildung 28: Illustration des Beschichtungsvorgangs mit Transfertapes.

Bei der Firma Beiersdorf wurden das Sinteradditiv und das Siliciumcarbid in eine Acrylatmasse homogen dispergiert. Diese Masse wurde zu Folien verarbeitet. Zehn Masseprozent des Feststoffes (Keramikpulver) bestanden aus dem Sinteradditivgemisch, der Rest aus Siliciumcarbid.

Für eine bessere Haftung sind die LPS-SiC Substrate oxidiert worden (siehe Kapitel 4.4). Die Beschichtung erfolgte wie in der Abbildung 28 illustriert. Die Transfertapes wurden beidseitig mit Silikon beschichtetem Papier geschützt geliefert. Zum

Beschichten wurde das Schutzpapier abgezogen, das Transfertape auf das Substrat aufgelegt und mit einer Walze angedrückt. Danach wurde das zweite Schutzpapier abgezogen. Vor der Sinterung wurden die beschichteten Proben entbindert (siehe Kapitel 4.4 und Kapitel 5.2.3).

Die Bestimmung des Restkohlenstoff- sowie des Sauerstoffgehalts erfolgten bei der Elektroschmelzwerk Kempten GmbH. Zur Sauerstoffbestimmung wurde das Trägergas-Heißextraktionsverfahren mit einem Sauerstoff/Stickstoffanalysator vom Typ Leco TC-436 angewendet, wobei der Sauerstoff in einer IR-Zelle als CO<sub>2</sub> bestimmt wird. Der Gehalt an freiem Kohlenstoff wurde mittels nasser Oxidation bestimmt. Durch einen am Reaktionsgefäß angeschlossen Kohlenstoffbestimmungsautomaten Coulomat 702 wurde das entstandene CO<sub>2</sub> coulometrisch ermittelt.

#### **4.5 Thermische Behandlungen und Analysen**

Die Sinterung der Proben erfolgte in einem Schutzgasofen mit Graphitheizelementen der Firma FCT. Die Wahl des Sinterregimes lehnte sich an die im Fraunhofer IKTS gemachten Erfahrungen auf dem Gebiet des porösen LPS-SiC an. Das Sinterregime ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Sinterung erfolgte in Graphittiegeln in Argonatmosphäre unter Normaldruckbedingungen.

Tabelle 6: Bedingungen für die Entbinderung.

Entbinderung unter Luft		Entbinderung unter Argon	
Temperaturintervall [°C]	Heizrate [K/min]	Temperaturintervall [°C]	Heizrate [K/min]
RT - 200	3	RT - 1200	3
200 - 500	1		
500 - 550	3		

Die Transfertapes mussten vor der Sinterung entbindert werden. Die Pyrolyse unter Argon fand ebenfalls in einem widerstandsbeheiztem Ofen der Firma FCT statt. Ausbrände unter Luft wurden in einem Labormuffelofen der Firma Linn durchgeführt. Die Regime sind der Tabelle 6 zu entnehmen. Für die Tauchbeschichtung als auch für das Aufkleben von Transfertapes mussten die Substrate oxidiert werden. Die Oxidation fand ebenfalls im Muffelofen statt. Sie erfolgte mit 15K/min bis 600°C mit einer Stunde Haltezeit.

Die Thermoanalyse der Transfertapes wurde mit einer Thermischen Analyse Apparatur der Firma Netsch vom Typ STA 409 durchgeführt. In den Untersuchungen wurden simultan die Reaktionsverläufe mittels DTA (Differential Thermoanalyse) bestimmt und der Masseverlust mittels TGA (Thermogravimetrischer Analyse) detektiert. Gemessen

wurde unter Argonatmosphäre oder unter synthetischer Luft in einem Bereich von Raumtemperatur bis 1000°C, mit einer Heizrate von 5 K/min.

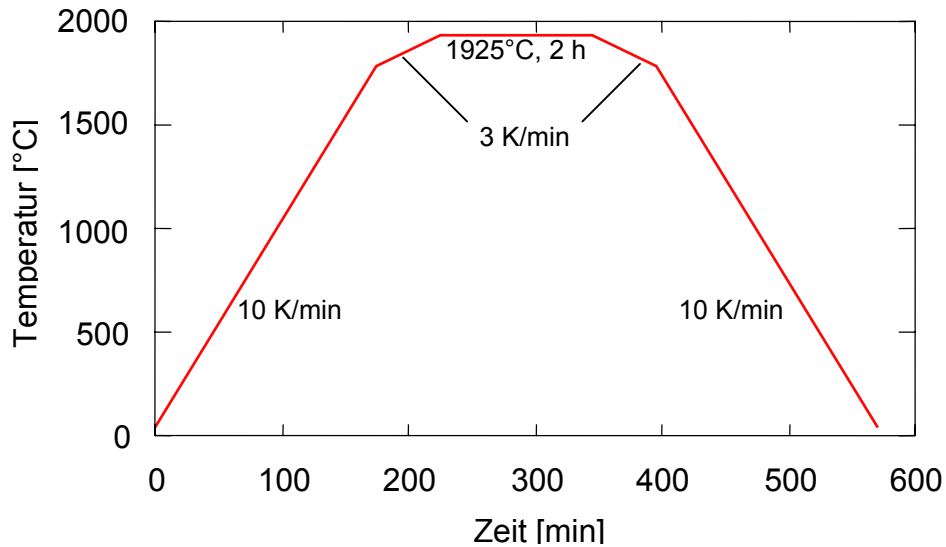


Abbildung 29: Sinterregime für die LPS-SiC Membranen.

#### 4.6 Charakterisierung der Substrate und Membranen

Die Rohdichte und die offene Porosität der Substrate wurde nach der Methode von Archimedis bestimmt. Dazu wurden folgende Massen bestimmt:

$m_1$  = Trockenmasse

$m_2$  = Masse des mit Flüssigkeit gesättigten Körpers in Flüssigkeit

$m_3$  = Masse des mit Flüssigkeit gesättigten Körpers an Luft.

Berechnung der Rohdichte ( $\rho_{fl} = \rho_{Wasser, 25^\circ C} = 0.9970 \text{ g/cm}^3$ ):

$$\rho_r = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_{fl} \quad (\text{Gl.33})$$

Berechnung der offenen Porosität der Substrate  $P_m$ :

$$P_m = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl.34})$$

Die mikroskopische Charakterisierung erfolgte mit einem Rasterelektronenmikroskop vom Typ Stereoscan 260 der Firma Leica.

Die Rauhtiefenmessung wurde mit einem Perthometer der Hommelwerke ausgeführt. Das Gerät vom Typ T2000 basierte auf der Abrasterung der Probe mit einer Tastspitze. Folgende Parameter wurden für die Messung gewählt:

Taststrecke: 4,80 mm

Geschwindigkeit: 0,5 mm/s

Als Rauhtiefen wurden  $R_{\max}$  (maximale Rauhtiefe),  $R_a$  (mittlere Rauhtiefe) sowie  $R_z$  (Mittel der maximalen Rauhtiefen) bestimmt. Die Definitionen von  $R_{\max}$  und  $R_a$  sind der Abbildung 30 zu entnehmen.  $R_z$  ist der Durchschnitt von  $R_{\max}$  aus fünf Durchläufen. Durch Vergleich von  $R_{\max}$  und  $R_z$  ist es möglich, Ausreißer von  $R_{\max}$  zu erkennen. Von jeder Charge sind fünf Proben gemessen worden. Jede Messung wurde fünf Mal pro Probe durchlaufen.

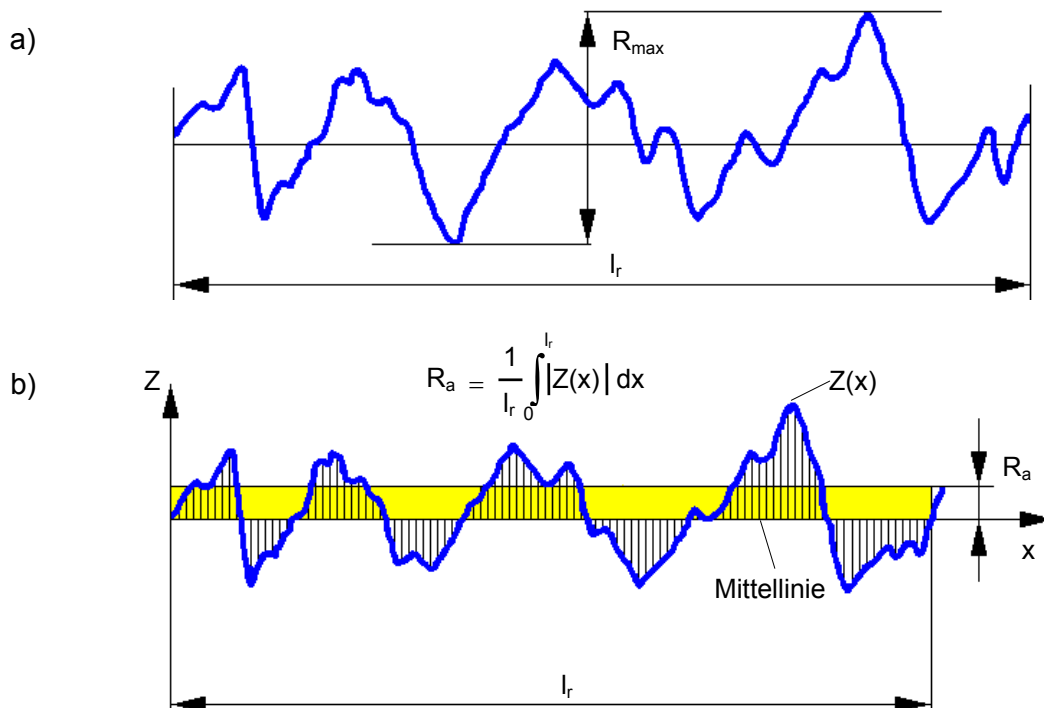


Abbildung 30: Definitionen der gemessenen Rauhtiefen, a)  $R_{\max}$ , b)  $R_a$ .

Die Schichtdickenbestimmung erfolgte mit einem Laserperthometer. Verwendet wurde ein Gerät der Hommelwerke mit dem Lasersystem 200 der Firma UBM. Der Vorteil dieser Methode liegt in der berührungslosen Messung. Das Prinzip beruht auf der Nachfokussierung eines Laserstrahls. Während der Laserstrahl über die Probe geführt wird, ändert sich sein Abstand zur Probe. Damit gerät der Laserstrahl aus dem Fokus. Der Abstand zur Probe wird mechanisch nachgeregelt, bis der Fokus wieder stimmt. Die Nachregelung wird als analoges Signal aufgezeichnet und per Computer ausgewertet. Damit eine Nulllinie nach der Messung gezogen werden kann, sind bei jeder Probe gegenüberliegende Randbereiche vor der Beschichtung mit Schlicker abgeklebt worden. Bei Beschichtungen mit Transfertapes wurden entsprechende Bereiche freigelassen. Die Abbildung 31 zeigt das Messprinzip. Pro Charge wurden

fünf Proben charakterisiert. Pro Probe erfolgten fünf Messungen. Gemessen wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mm/s.

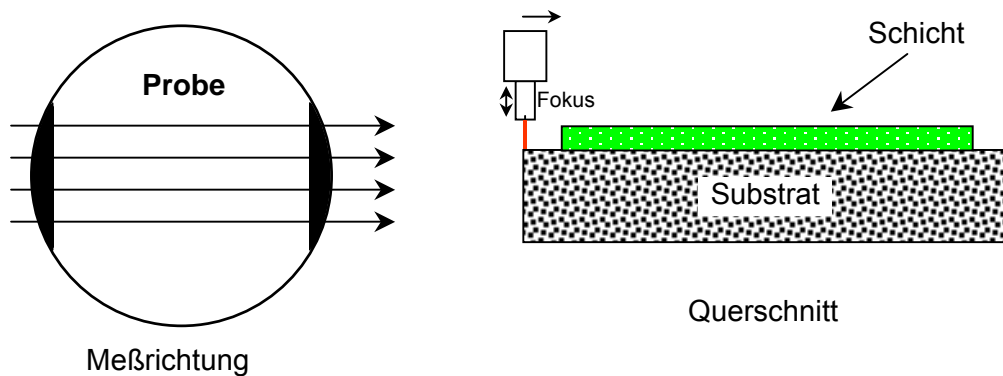


Abbildung 31: Darstellung des Messablaufs bei der Schichtdickenbestimmung.

Die Messung der Permeabilität der Membranen ist an der TU Bergakademie Freiberg am Institut für Anorganisch-Nichtmetallische Werkstoffe durchgeführt worden. Details zum Aufbau der Apparatur sind der Literatur zu entnehmen [Mor 2001]. Für die Messung sind poröse LPS-SiC F500 Scheiben mit einer Dicke von 2 mm und einem Durchmesser von 90 mm mit den verschiedenen Methoden beschichtet worden. Aus diesen Scheiben wurden Proben von 25 mm Durchmesser mit einem Hohlbohrer präpariert. Nach Einbau in die Apparatur betrug die Filterfläche 3,14 cm<sup>2</sup>. Als Druckdifferenz lagen während der Messung 0,5 bar an. Bestimmt wurde der Permeatfluss nach 30 Minuten nach folgender Beziehung:

$$j_p = \frac{I}{A} \cdot \frac{dV_f}{dt} \quad (\text{Gl.35})$$

$j_p$	= Permeatfluss
$A$	= Filterfläche
$V_f$	= gefiltertes Volumen
$t$	= Zeit

Die Porenverteilung wurde auf zwei Arten gemessen. Einerseits wurden Proben in einem Quecksilberporosimeter Auto-Pore IV 9500 der Firma Micromeritics vermessen. Es beruht auf dem Prinzip der Intrusion von schlecht benetzendem Quecksilber mittels Druck in einen porösen Körper. Bei bekanntem Benetzungswinkel des Quecksilbers werden mit Hilfe der Washburn-Gleichung (Gleichung 36) für die entsprechenden Drücke die korrespondierenden Radien äquivalenter zylindrischer Poren berechnet und mit dem Volumen, das intrudiert wurde, in Beziehung gesetzt.

$$r_p = \frac{-2 \sigma_{LV} \cos \theta}{p} \quad (\text{Gl.36})$$

$r_p$	= Porenradius
$\sigma_{LV}$	= Oberflächenspannung
$\theta$	= Benetzungswinkel
$p$	= Druck

Vor der Messung mittels Quecksilberporosimetrie von Membranen wurde das Trägermaterial von 2 mm auf zirka 100-200  $\mu\text{m}$  abgeschliffen, um eine bessere Auflösung der Porosität für die Membranen zu erreichen.

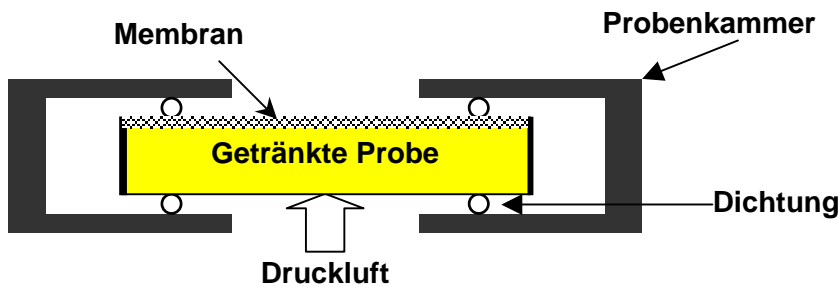


Abbildung 32: Schematischer Aufbau der Porosimetermessung.

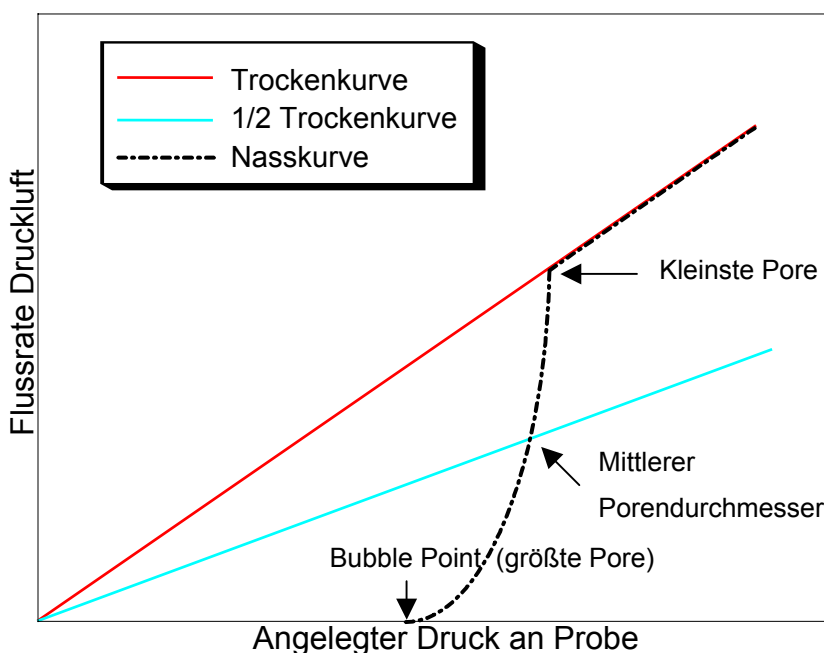


Abbildung 33: Prinzipieller Verlauf einer Messung mit den charakteristischen Punkten.

Die Bestimmung der Porengrößen erfolgte auch mit Kapillarflussmessungen. Dazu wurde ein sogenanntes Porosimeter eingesetzt. Es handelte sich um ein Gerät der Firma PMI (Porous Materials Incorporated) des Typs CFP 1200 AEX. Das Prinzip beruht darauf, aus einer porösen Probe Flüssigkeit zu verdrängen. Als Messflüssigkeit diente sogenanntes "Porewick", ein Fluorkohlenwasserstoff. Porewick hat den Vorteil, dass es aufgrund seiner sehr geringen Oberflächenspannung sehr gut benetzt. Im Porosimeter werden die Gasströme in Abhängigkeit vom Druck detektiert. Der Messaufbau ist in der Abbildung 32 skizziert. Zuerst wird die Nasskurve detektiert. Die Druckluft wird dazu sukzessive gesteigert. Am sogenannten "Bubble Point" ist der Druck erreicht, bei dem Flüssigkeit aus der größten Pore entweicht. Mit steigendem Druck werden nacheinander alle Poren entleert. Dieselbe Messung wird auch ohne

Flüssigkeit durchgeführt und damit die Trockenkurve bestimmt. Aus beiden Informationen lässt sich die Porengrößenverteilung im Probenkörper mit Hilfe der Washburn-Beziehung (Gleichung 36) berechnen. Die Graphik in der Abbildung 33 zeigt den prinzipiellen Verlauf solcher Messungen. Aus ihr wird auch deutlich, wie die charakteristischen Größen, kleinste Pore, mittlere Pore, größte Pore, bestimmt werden. Vor der Messung sind alle Proben speziell präpariert worden. Die Ränder der Proben wurden mit einem schmelzflüssigen Gemisch aus Wachs und Kolophonium abgedichtet. Vor der Messung wurde die Probe für zehn Minuten in Porewick evakuiert. Pro Charge wurden fünf Proben charakterisiert. Ausgewertet wurden die maximale und die mittlere Porengröße. Die Messungen der kleinsten Pore sind nicht ausgewertet worden, da sie durch geringste Undichtigkeiten im Aufbau stark verfälscht werden.

#### 4.7 Bestimmung von Messwerten, Mittelwerten und Fehlern

Folgende Beziehungen sind angewandt worden:

Mittelwert: 
$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{Gl.37})$$

Standard-abweichung: 
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{Gl.38})$$

$\bar{x}$	= Mittelwert
$\sigma$	= Standard-abweichung
$x_i$	= Einzelwert
$n$	= Anzahl
$l$	= Schichtdicke

Regressionen wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Die Güte der Regressionen wurde mit dem Korrelationskoeffizienten R bewertet. R kann sich zwischen 0 und 1 bewegen. Je dichter R an eins liegt, desto genauer ist die Regression. R wurde über folgende Formel berechnet:

Korrelationskoeffizient:

$$R = \frac{\sum (z_i - \bar{z}) (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (z_i - \bar{z})^2} \sqrt{\sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (\text{Gl.39})$$

Schwindung:

$$S = 100 \frac{l_{vor} - l_{nach}}{l_{vor}} \quad (\text{Gl.40})$$

$R$	= Korrelations-koeffizient
$\bar{y}$	= Mittelwert der Messwerte
$y_i$	= Einzelmesswert
$\bar{z}$	= Mittelwert der berechneten Werte
$z_i$	= Berechneter Wert
$S$	= Schwindung
$\Delta S$	= Fehler der Schwindung

Der Begriff "vor" steht dabei für den Zustand vor dem Prozessschritt (Entbindern oder Sintern). Entsprechend ist mit "nach" der Zustand nach dem Prozessschritt gemeint. Im Fall von Transfertapes setzte sich die Gesamtschwindung aus der Entbinderschwindung und der Sinterschwindung zusammen. Der Fehler der Schwindungen wurde nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz über die Standardabweichungen der gemessenen Dicken bestimmt (Gleichung 41).

Fehler der Schwindung:

$$\Delta S = \sqrt{\left(\sigma_{l_{vor}} \cdot \frac{\partial S}{\partial l_{vor}}\right)^2 + \left(\sigma_{l_{nach}} \cdot \frac{\partial S}{\partial l_{nach}}\right)^2} \quad (\text{Gl.41})$$

Mit  $\frac{\partial S}{\partial l_{vor}} = \frac{100 \cdot l_{nach}}{l_{vor}^2} \quad (\text{Gl.42})$

und  $\frac{\partial S}{\partial l_{nach}} = -\frac{100}{l_{vor}} \quad (\text{Gl.43})$



## 5 Ergebnisse

### 5.1 Charakterisierung der Substrate

Die Substrate aus porösem LPS-SiC sind hinsichtlich ihrer Rohdichte und ihrer offenen Porosität charakterisiert worden (vergleiche Kapitel 4.1). In dieser Arbeit wurde der Pressversatz T708 verwendet. Charakterisiert wurden die Geometrien Ø50 x 5 mm sowie Ø90 x 2 mm. Die berechneten Mittelwerte sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Die Einzelwerte sind Tabelle 24 und Tabelle 25 im Kapitel 9.1 des Anhangs zu entnehmen.

Tabelle 7: Mittelwerte der Rohdichte und der offenen Porosität der Substrate.

Versatz/Geometrie	Rohdichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	Offene Porosität $P_m$ [%]
T708, Ø50 x 5 mm	$1,89 \pm 0,03$	$40,9 \pm 1,0$
T708, Ø90 x 2 mm	$1,91 \pm 0,01$	$39,6 \pm 0,4$

Es zeigt sich, dass innerhalb der Schwankungen die Substrate nach dem Sintern die gleiche Rohdichte und das gleiche Porenvolumen aufweisen, unabhängig davon, ob die Rohlinge über isostatisches Pressen (im Fall Ø50 mm), oder durch uniaxiales Pressen (im Fall Ø90 mm) hergestellt wurden. Die Schwankungen in der Porosität können zum einen durch Dichtegradienten aus dem Pressvorgang herrühren [Ree 1995]. Zum anderen können Temperaturgradienten im Ofen während des Sinterns zu Dichtegradienten führen. In Fall der isostatisch gepressten Proben fallen die Schwankungen größer aus. Dieses ist überraschend, denn das isostatische Pressen führt zu geringeren Dichtegradienten. Allerdings waren die isostatisch gepressten Rohlinge kleiner als die uniaxial gepressten. Der Ofen konnte mit mehr Rohlingen in unterschiedlichsten Positionen bestückt werden. Die erhöhten Schwankungen sind daher wahrscheinlich auf Temperaturgradienten im Ofen zurückzuführen.

### 5.2 Schlickerentwicklung

#### 5.2.1 Charakterisierung der Pulver

Drei Pulver sind für die Membranbeschichtungen verwendet worden. Die Tabelle 8 gibt eine Übersicht. Wie im Kapitel 4 beschrieben, besteht das Sinteradditiv aus einer Mischung aus Aluminiumoxid und Yttriumoxid im Molverhältnis 80:20. Die Partikelgrößenverteilung dieser Mischung im Vergleich zum Siliciumcarbidpulver ist in der Abbildung 34 dargestellt.

Tabelle 8: Übersicht der Pulver.

Stoff	Hersteller	Bezeichnung	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
Siliciumcarbid	ESK (Elektroschmelzwerk Kempten)	SiC grün F1200	2
Aluminiumoxid	Alcoa	A-16 SG	9,5
Yttriumoxid	H.C. Starck	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Grade C (fein)	14

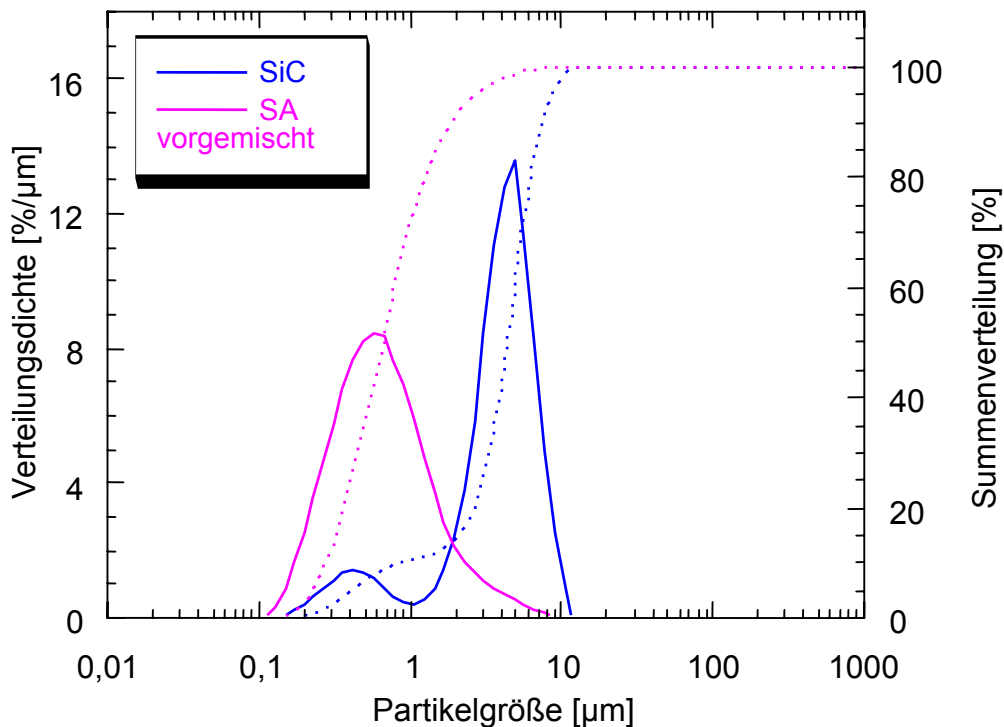


Abbildung 34: Partikelgrößenverteilung des Siliciumcarbids (SiC) im Vergleich mit dem vorgemischten Sinteradditiv (SA) aus Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Yttriumoxid (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Auffällig ist die bimodale Korngrößenverteilung des Siliciumcarbids F1200. Vergleiche mit anderen F1200 Qualitäten verschiedener Hersteller haben gezeigt, dass die Bimodalität typisch für diese Körnung ist. Der Grobanteil überwiegt jedoch deutlich und liegt eng verteilt vor. Der Peak der Verteilungsdichte befindet sich hier bei 4,9 µm. In der Abbildung 36 ist ersichtlich, dass das Sinteradditiv sehr viel feiner ist als das Siliciumcarbid. Es liegt breiter verteilt vor als der Grobanteil des Siliciumcarbids. Die getrennte Korngrößenanalyse des Aluminiumoxids und des Yttriumoxids zeigt, dass das Yttriumoxid wiederum deutlich gröber ist als das Aluminiumoxid, siehe Abbildung 35 und Abbildung 36. Das Yttriumoxid weist jedoch die höhere spezifische Oberfläche auf. REM-Aufnahmen zeigen, dass das Yttriumoxid, klar zugeordnet durch EDX, eine schwammartige Struktur aufweist, was die große spezifische Oberfläche bedingt (Abbildung 40). Zudem zeigt die Messung der Partikelgrößen, dass das Yttriumoxid im Anlieferungszustand große Agglomerate enthält. Durch eine Vormahlung des Yttriumoxids in der Planetenkugelmühle können die Agglomerate aufgeschlossen

werden, wie die Partikelgrößenverteilung (Abbildung 35 und Abbildung 36) belegt. Die Vormahlung des Yttriumoxids beeinflusst seine mittlere Korngröße im Rahmen der Messgenauigkeit nicht, siehe Tabelle 9. Es verändert sich jedoch die spezifische Oberfläche des Sinteradditivgemisches, siehe Tabelle 10.

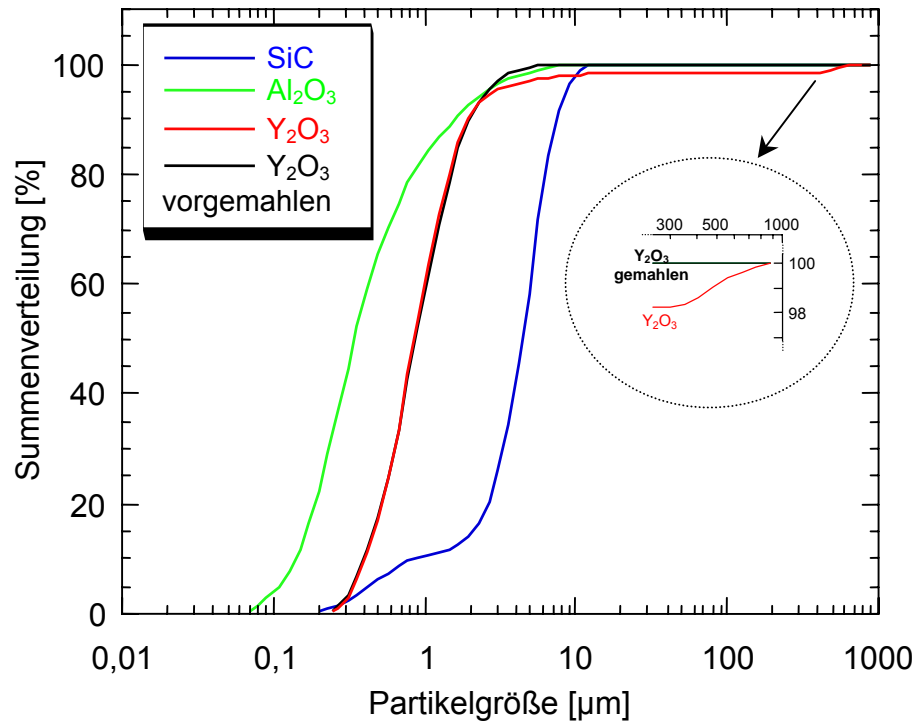


Abbildung 35: Vergleich der Summenkurven aller keramischen Pulver.

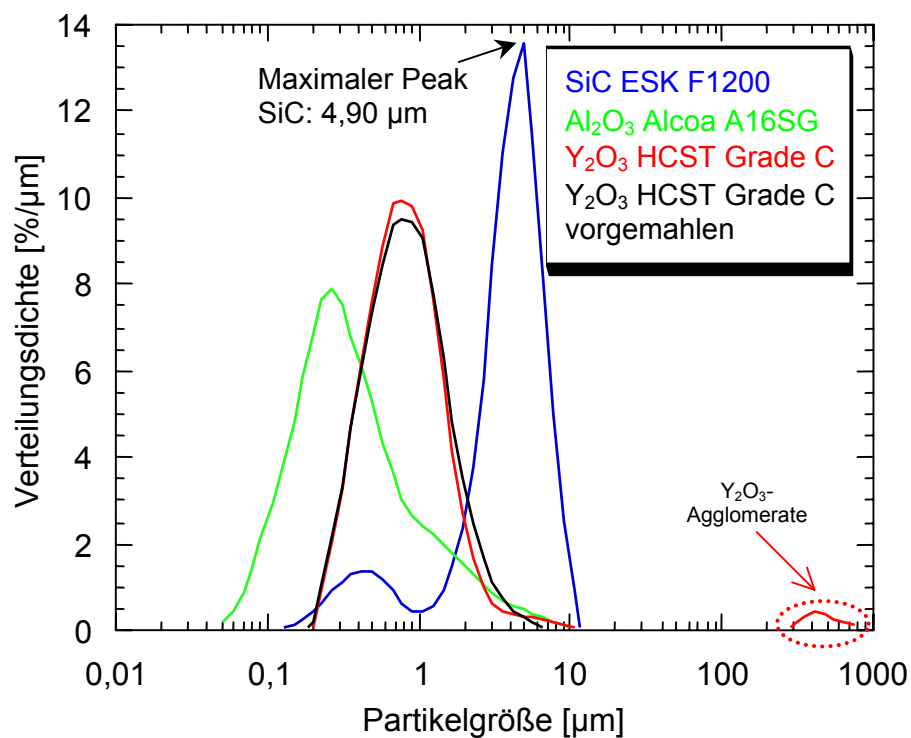


Abbildung 36: Vergleich der Verteilungsdichten aller keramischen Pulver.

Tabelle 9: Partikelklassen der Rohstoffe.

Partikelklasse	SiC ESK grün F1200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Alcoa A-16 SG	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> unbehandelt Grade C (fein)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vorgemahlen Grade C (fein)
d <sub>(V,10)</sub> [μm]	0,86	0,14	0,41	0,41
d <sub>(V,50)</sub> [μm]	4,43	0,35	0,86	0,88
d <sub>(V,90)</sub> [μm]	7,46	1,58	1,94	1,99

Tabelle 10: Messung der spezifischen Oberfläche des Sinteradditivs in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Yttriumoxids. Das Sinteradditiv wurde für die Messung nach der Mischung in der Planetenkugelmühle gefriergetrocknet, um erneute Agglomeratbildung zu vermeiden.

Vorbehandlung	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
Sinteradditiv <b>ohne</b> Vormahlung des Yttriumoxids	12,6
Sinteradditiv <b>mit</b> Vormahlung des Yttriumoxids	15,1

## 5.2.2 Entwicklung des Beschichtungsschlickers

Basis für die schlickergebundenen Beschichtungsversuche ist eine wässrige Stammsuspension mit einer Konzentration von 5 Masseprozent, aus der heraus die entsprechenden Verdünnungen vorgenommen werden. Um Verdünnungs- bzw. Konzentrationseffekte, die beim Einsatz von Dispergiermitteln auftreten können, auszuschließen, wird in dieser Arbeit auf den Einsatz von organischen Hilfsmitteln verzichtet. Der verfolgte Ansatz besteht darin, über geeignete Aufbereitung und Manipulation des pH-Werts eine Stabilisierung zu erzielen.

### 5.2.2.1 Verhältnisse ohne stabilisierende Maßnahmen

Der Einfluss des pH-Werts auf die Ladungsverhältnisse der einzelnen Rohstoffe ist in der Abbildung 37 dargestellt. Die isoelektrischen Punkte (IEP) der Rohstoffe liegen weit auseinander (IEP<sub>SiC</sub>: ~ pH 2,7; IEP<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>: ~ pH 8,3 und IEP<sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>: ~ pH 10,7). Charakteristisch ist der Verlauf des Zetapotentials für das Siliciumcarbid, welches oberflächlich zu Siliciumdioxid oxidiert vorliegt. Nur bei pH-Werten unterhalb 2,7 trägt das Siliciumcarbid eine positive Ladung, ansonsten ist es stets negativ geladen. Das Aluminiumoxid hingegen stellt sich eher amphoter dar, da es schon im leicht basischen Bereich seinen isoelektrischen Punkt durchschreitet. Das Yttriumoxid wiederum weist auch noch bei pH-Werten über 10 ein stabilisierendes Potentialniveau auf. Auffällig ist, dass das Yttriumoxid nicht ohne weiteres zu niedrigeren pH-Werten als zirka 6,7 titriert werden kann. Dieses ist durch die Auflösung des Yttriumoxids bedingt [Gme 1974 I]. Erst nach Zugaben von mehr als 100 ml konzentrierter Salzsäure, ist es möglich, diese Grenze zu unterschreiten. Das Yttriumoxid weist den größten absoluten Betrag des Zetapotentials im System auf.

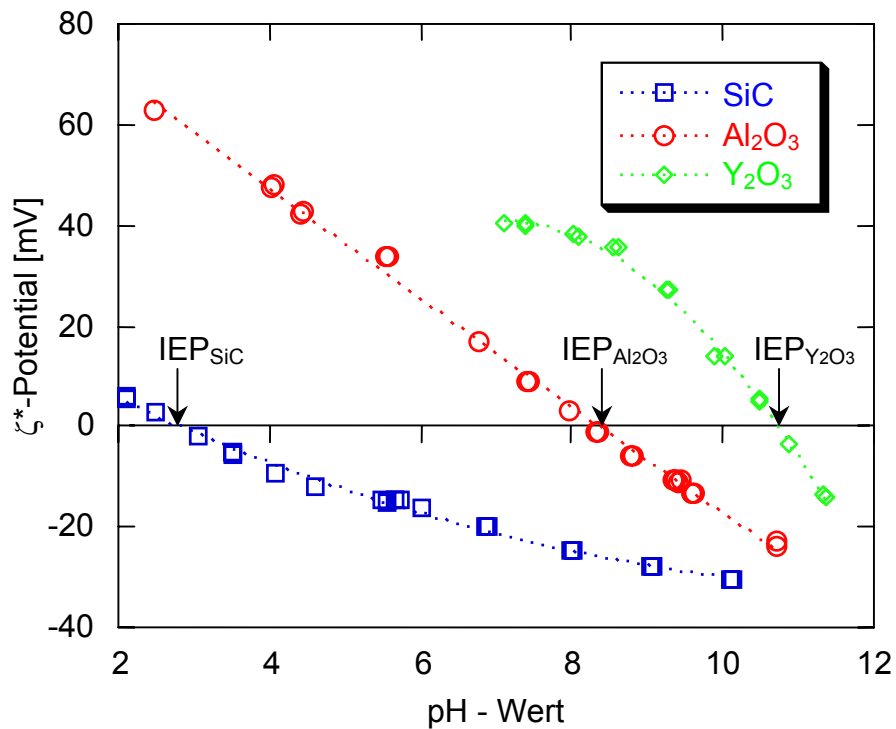


Abbildung 37: Rohstoff-Zetapotentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert. Sie wurden bei einem Feststoffgehalt von 5 Masseprozent gemessen. Jeder Punkt wurde doppelt bestimmt. Die Titration erfolgte mit 0,01 molarer Salzsäure bzw. mit 0,01 molarem Ammoniak. Alle Materialien wurden mit Ultraschall dispergiert.

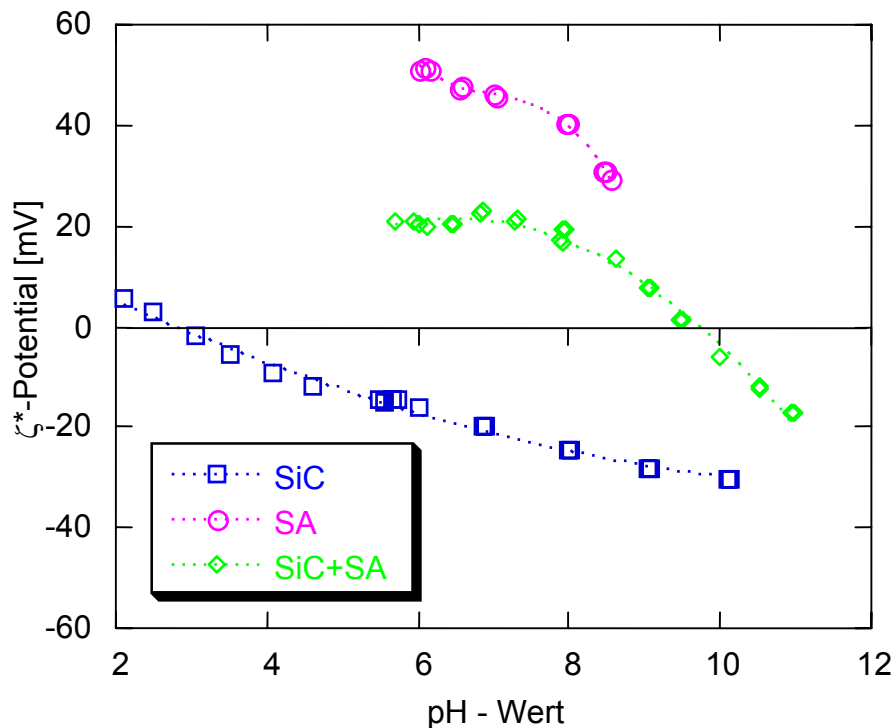


Abbildung 38: Zetapotentiale von SiC, Sinteradditiv (SA) und deren Mischung in Abhängigkeit des pH-Werts, gemessen unter den gleichen Bedingungen wie in Abbildung 37. Das SA und die Mischung SA und SiC (beide Ansätze 24 h alt) sind auf einem Walzenstuhl aufgerührt worden.

Das Sinteradditiv, bestehend aus Aluminiumoxid und Yttriumoxid, wurde grundsätzlich in einer Planetenkugelmühle in neutralem Wasser homogenisiert. In dieser Form ist es pastös und weist einen pH-Wert von 10 auf. Das Molverhältnis im Sinteradditiv beträgt

80:20  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ . Für die Mischung mit dem Siliciumcarbid wurde es, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, mit Wasser vordispersiert und auf pH 7 eingestellt. Erst danach wurde es mit dem Siliciumcarbid gemischt. In der Abbildung 38 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Zu beachten ist, dass das Yttriumoxid hier nicht vorgemahlen wurde. Das Masseverhältnis von SiC:SA betrug 90:10 in der Suspension.

Beim Vergleich der Zetapotentialmessungen in Abbildung 37 und Abbildung 38 zeigt sich, dass das Yttriumoxid, obwohl es die geringste Menge im Versatz aufweist, die Ladungsverhältnisse im Sinteradditiv bestimmt. Die Mischung von Siliciumcarbid mit dem Sinteradditiv weist, wie in Abbildung 38 dargestellt, einen auffälligen Kurvenverlauf auf. Das Sinteradditiv wurde hier vor dem Einrühren des Siliciumcarbids nur mit einem Ultraturrax dispergiert. Die Messungen zeigen zwischen pH 6 und pH 8 einen konstanten Bereich des Zetapotentials von etwa 20 mV. Der pH-Wert, der sich bei der Suspension einstellt, liegt bei pH 7. Die Suspension liegt, ähnlich wie in Abbildung 19b illustriert, flokkuliert vor.

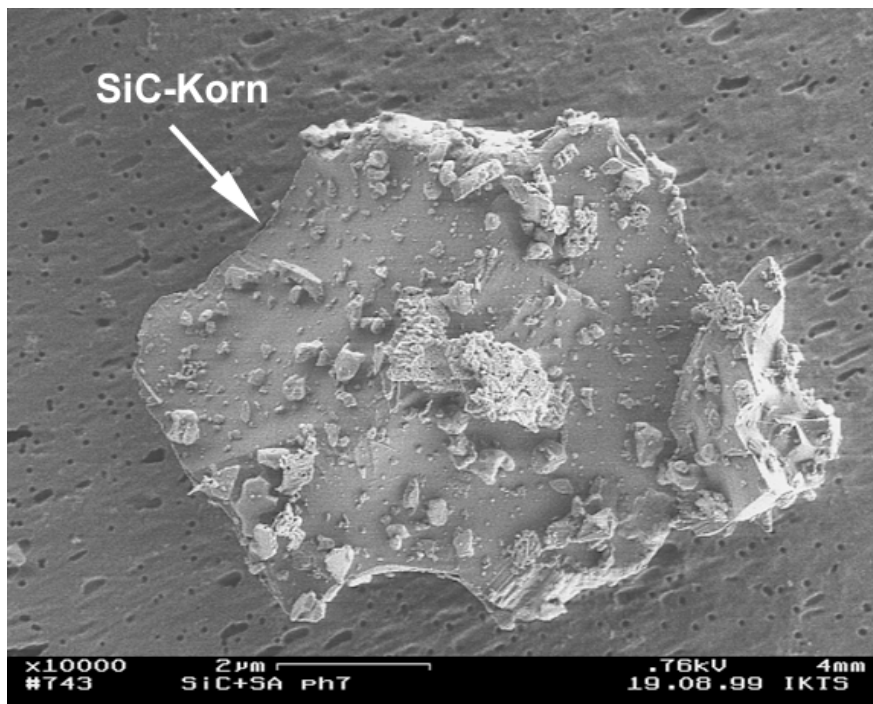


Abbildung 39: FEREM-Aufnahme von SiC-Partikel belegt mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , abgeschieden aus der Suspension. Der Stamm wies einen Feststoffgehalt von 5 Masseprozent auf, das Sinteradditiv wurde nicht vorbehandelt. Die Präparation erfolgte über Abfiltrieren einer verdünnten Suspension (0,1 ml Stammansatz auf 500 ml partikelfreies deionisiertes Wasser) auf eine Millipore Filtermembrane Typ 390 mit Unterdruck.

Betrachtet man die Agglomerate in einem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (FEREM), so ist zu erkennen, dass die Siliciumcarbidpartikel mit Sinteradditiv belegt sind (vergleiche Abbildung 39 und Abbildung 40). Die schwammartigen Strukturen lassen sich durch EDX-Analyse klar dem Yttriumoxid zuordnen. Die kleinen Partikel, mit denen das Siliciumcarbid belegt ist, zeigen in der EDX-Analyse das Vorhandensein sowohl von Aluminium als auch Silicium in wechselnden Verhältnissen. Die große

Anregungszone des Elektronenstrahls, die mehrere Mikrometer umfasst, lässt eine genauere Unterscheidung nicht zu, da ein Teil des detektierten Siliciums von dem großen Siliciumcarbidkorn selbst herrührt.

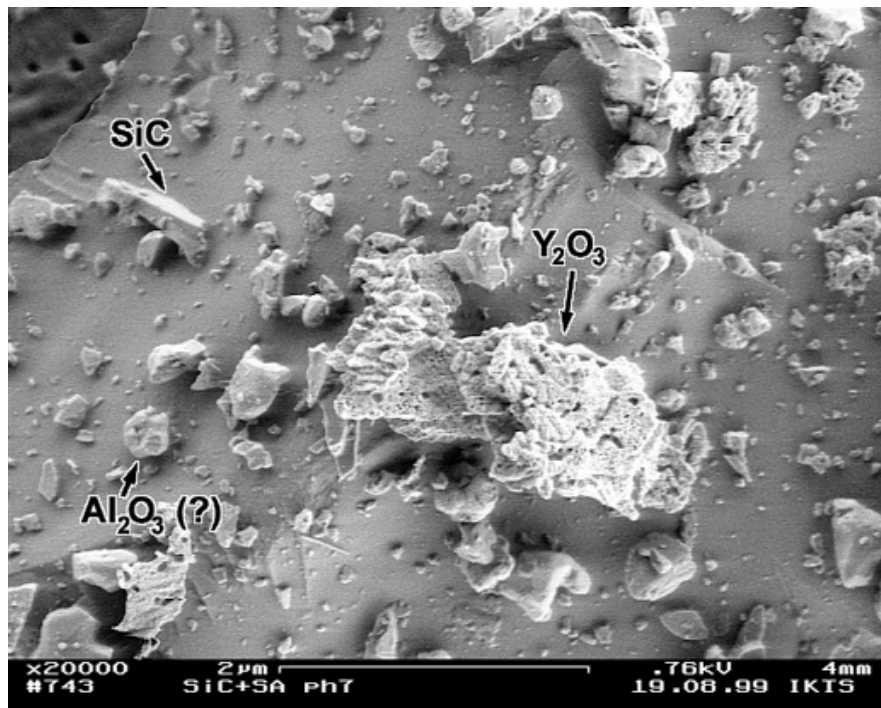


Abbildung 40: Vergrößerte Aufnahme des belegten Kornes aus Abbildung 39.

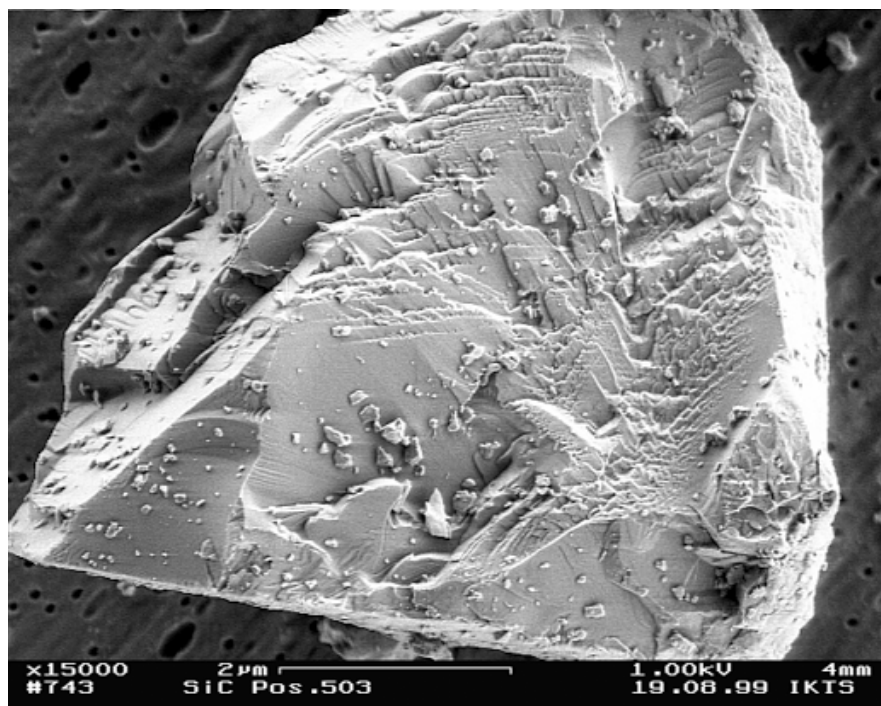


Abbildung 41: FEREM Aufnahmen von reinem SiC. Die Belegung mit arteigenen Partikeln ist zu erkennen.

Bei genauerer Betrachtung der Morphologie der kleinen Partikel deuten sich zwei Arten von Körnern an: Abgerundete, als auch scharfkantige. Eine Aufnahme bei gleicher Probenaufbereitung mit reinem Siliciumcarbid in Abbildung 41 und Abbildung 42 zeigt,

dass eine scharfkantige Morphologie eher typisch für Siliciumcarbid ist. Es liegt die Vermutung nahe, dass abgerundete Partikel Aluminiumoxid repräsentieren.

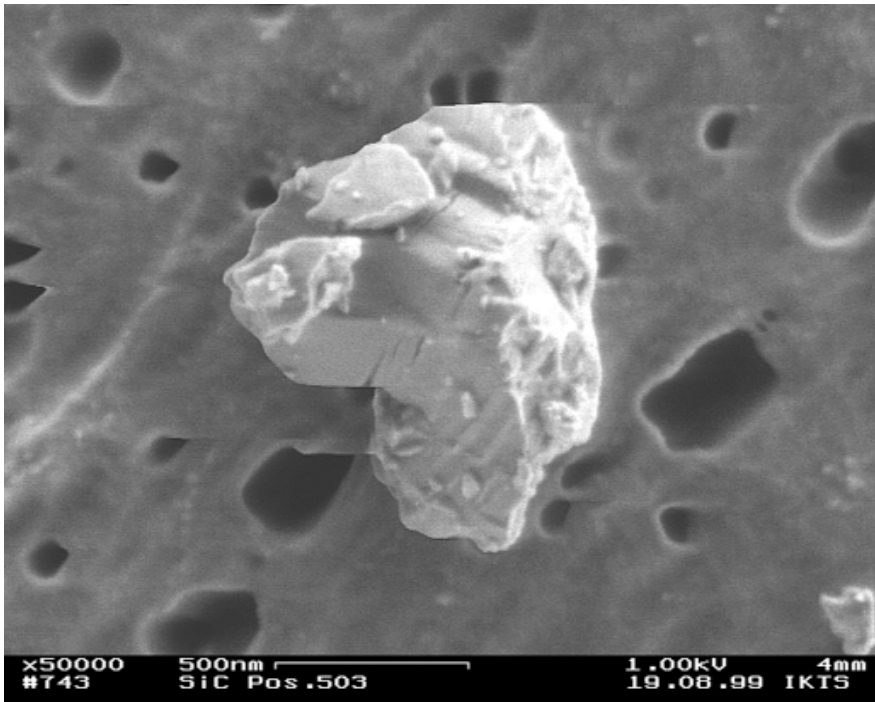


Abbildung 42: Splittrige Kantenform des SiC Feinanteils.

### 5.2.2.2 Elektrostatistische Stabilisierung des Schlickers

Die Messungen des Zetapotentials weisen auf einen starken Einfluss des Yttriumoxids hin. Die Vormahlung des Yttriumoxids zum Aufschließen der Agglomerate wirkt sich geringfügig auf die Ladungsverhältnisse der späteren Mischung mit dem Siliciumcarbid aus, dargestellt in der Grafik der Abbildung 43. Das Aufschließen des Yttriumoxids führt zu einem Anstieg des Zetapotentials von zirka 17 mV ohne Vormahlung auf zirka 20 mV mit Vormahlung des Yttriumoxids. Weiterhin wurde die Art der Dispergierung des Sinteradditivs vor der Mischung mit dem Siliciumcarbid untersucht. Erfolgt diese in neutralem Medium, resultiert ein pH-Wert von 10 in der Gesamtsuspension. Wird die Dispergierung in verdünnter Salzsäure (pH 3) vorgenommen, resultiert ein pH-Wert von 7 in der Gesamtsuspension. Die Mengenverhältnisse sind in der Tabelle 5 im Kapitel 4.2 wiedergegeben. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mit Hilfe des Accoustosizers weist auf einen Einfluss des Dispergiermediums hin. Die Abbildung 44 illustriert dieses. Zu beachten ist, dass aufgrund des schlechten Fits der Funktionen G und f (vergleiche Kapitel 4.2; Fehler hier: 2,5 bis 3,5%) die Balken keine Absolutwerte, sondern die Größenordnung wiedergeben.



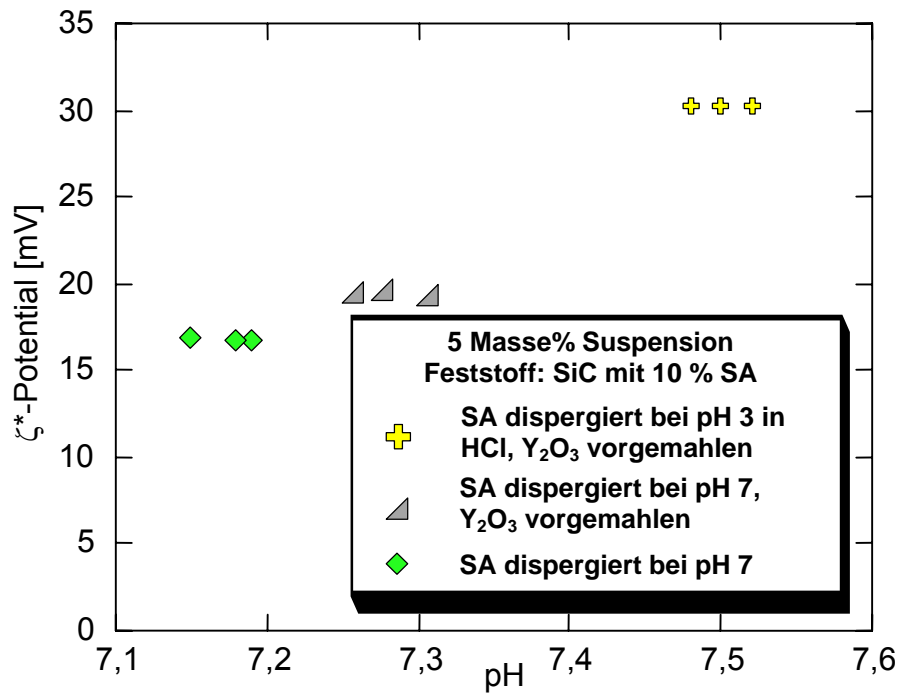


Abbildung 43: Einfluss der Vorbehandlung des Sinteradditivs auf das Zetapotential der Suspension. Dargestellt sind jeweils drei Messpunkte pro Ansatz. Gemessen wurden die Suspensionen 24 Stunden nach der Herstellung. Der pH-Wert blieb bei der Messung unverändert, es ist der Wert, der sich eingestellt hat.

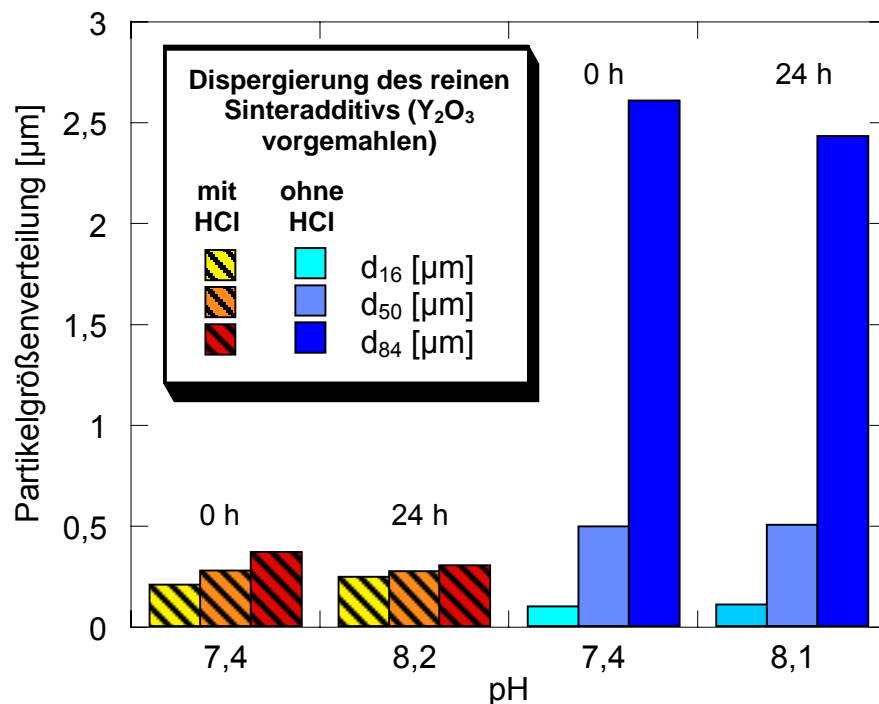


Abbildung 44: Partikelgrößenverteilung des reinen Sinteradditivs im Accoustosizer in Abhängigkeit der Vorbehandlung. Gemessen wurde in einer Konzentration von 5 Masseprozent. Für die Messung nach der Herstellung wurden beide Ansätze auf den gleichen pH-Wert eingestellt. Die Messung nach 24 h wurde bei dem pH-Wert durchgeführt, der sich natürlich eingestellt hat.

Agglomerate können auch in der Mischung mit Siliciumcarbid nachgewiesen werden, wie das REM-Bild in der Abbildung 45 zeigt. Die Vordispergierung des Sinteradditivs mit Salzsäure führt zu einer erheblichen Steigerung des Zetapotentials in der Mischung

mit Siliciumcarbid, wie in der Abbildung 43 nachgewiesen. Es wird ein Niveau von zirka 30mV erreicht, was bezogen auf den Ausgangszustand (keine Vormahlung des Yttriumoxids, keine Dispergierung mit Säure) einer Steigerung von über 75 Prozent entspricht.

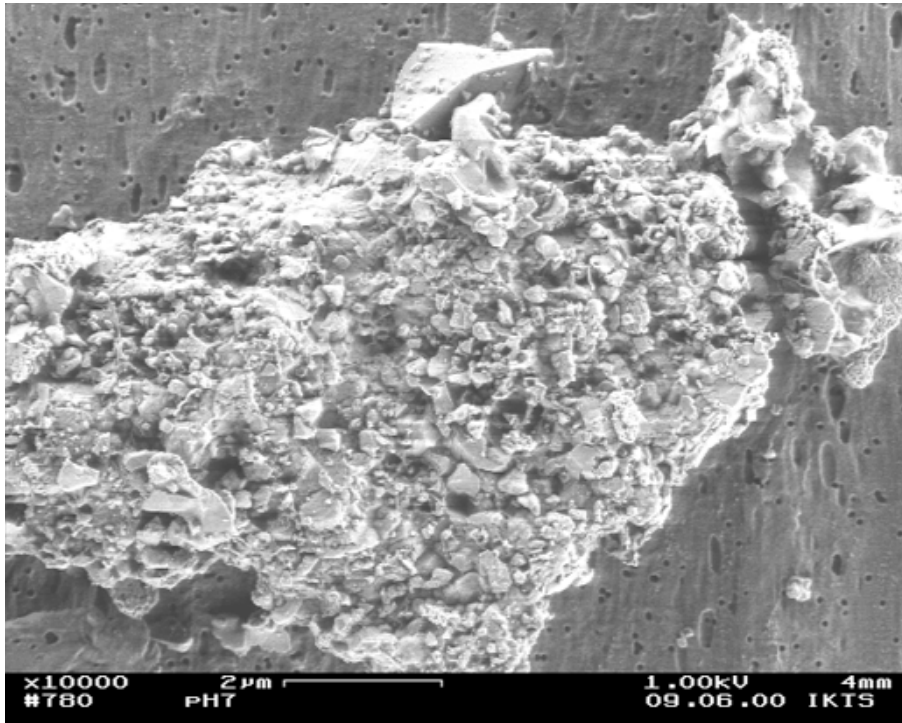


Abbildung 45: FEREM Aufnahmen eines Agglomerats aus Sinteradditiv mit anhaftenden SiC Partikeln. Die Präparation erfolgte wie im Fall von Abbildung 39 durch Abfiltern der Suspension. Das Sinteradditiv wurde bei pH 7 dispergiert.

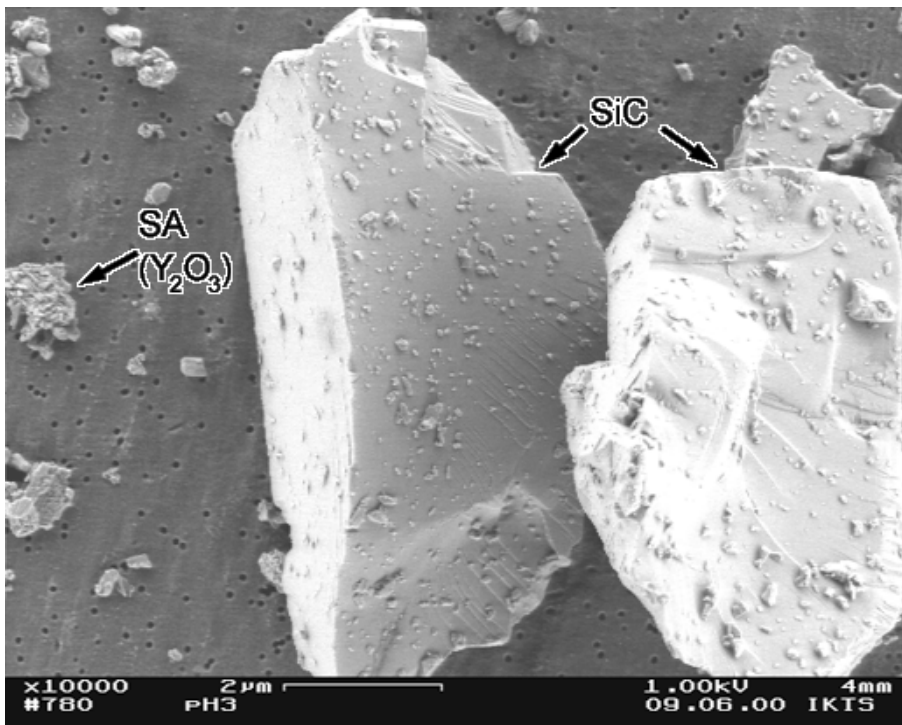


Abbildung 46: FEREM Aufnahmen von Pulverteilchen. Die Präparation erfolgte wie im Fall von Abbildung 39 durch Abfiltern der Suspension. Das Sinteradditiv ist hier mit Säure (pH 3) vordispersiert worden.

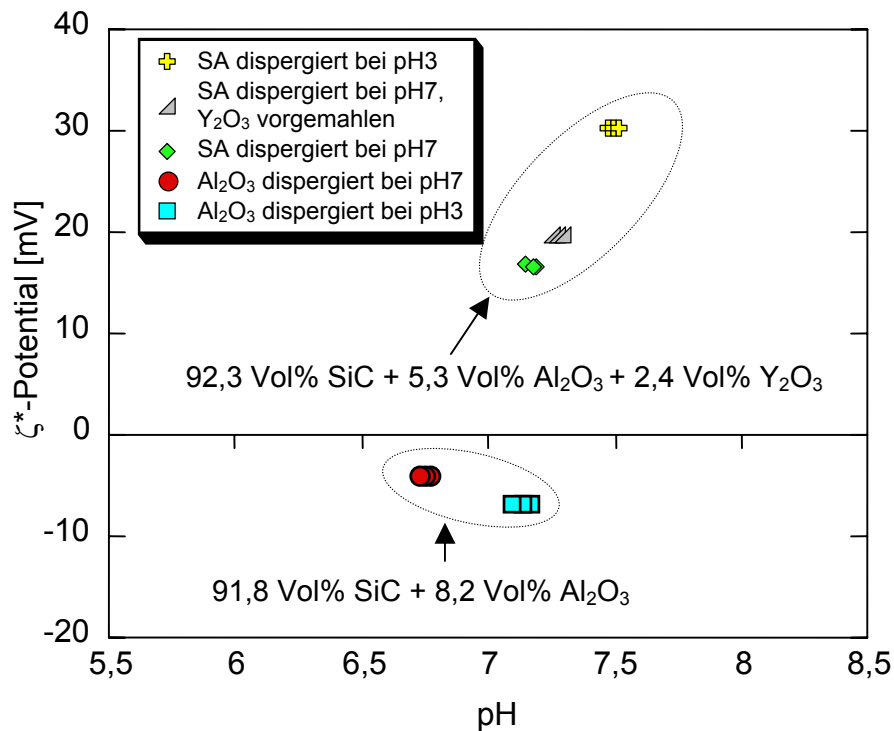


Abbildung 47: Zusammenfassende Darstellung des Einflusses der Vorbehandlung der Oxide auf das Zetapotential des Sinteradditivs. Dargestellt sind jeweils drei Messpunkte pro Ansatz. Gemessen wurden die Suspensionen bei dem pH-Wert, der sich 24 Stunden nach der Herstellung eingestellt hat.

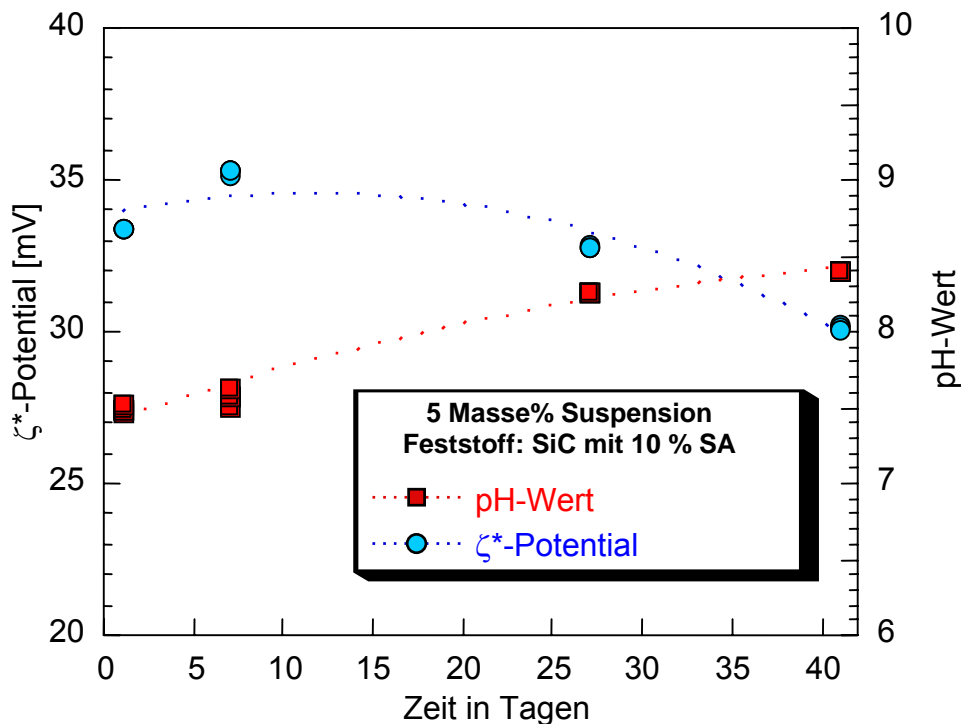


Abbildung 48: Alterung betrachtet beim Zetapotential und beim pH-Wert (vorgemahlenes Yttriumoxid, Dispergierung des Sinteradditivs in Säure). Über einen Zeitraum von 40 Tagen verschiebt sich der pH-Wert geringfügig weiter ins basische. Der Abfall des Zetapotentials fällt dabei gering aus.

Hergestellt durch Vormahlung des Yttriumoxids und mit Dispergierung des Sinteradditivs in Säure, liegt die Suspension nicht mehr flokkuliert vor. Brückenstrukturen sind nicht mehr zu erkennen. Auch die Belegung der

Siliciumcarbidpartikel hat sich geändert. Das Siliciumcarbid ist augenscheinlich nicht mehr mit dem Sinteradditiv belegt. Beispielhaft ist dieses in der Abbildung 46 wiedergegeben. Zum Vergleich wurden Ansätze mit reinem Aluminiumoxid als Additiv für Siliciumcarbid untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 47 zusammengefasst. Die Mischung von Aluminiumoxid und Siliciumcarbid wird von der Ladungscharakteristik des Siliciumcarbids bestimmt. Das Dispergieren des Aluminiumoxids im sauren Bereich führt zu einer Verschiebung des pH-Werts der Mischung in Richtung des basischen Bereichs. Betrachtet man das Zetapotential und den pH-Verlauf über die Zeit, siehe Abbildung 48, so ist eine langsame Alterung zu erkennen.

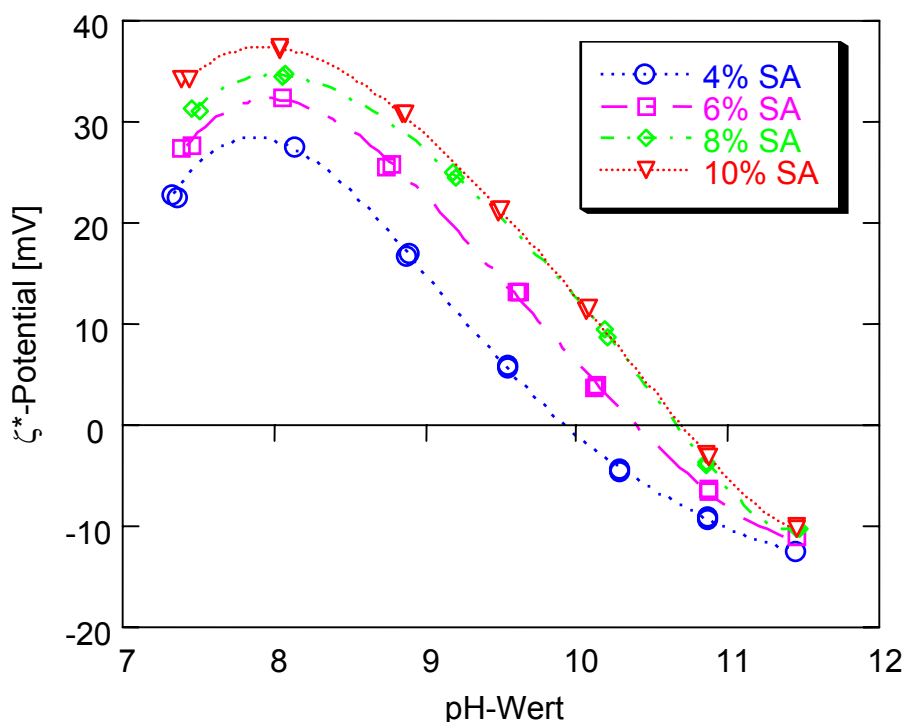


Abbildung 49: Verlauf des Zetapotentials in Abhängigkeit vom Sinteradditivgehalt in der Suspension. Die Angaben beziehen sich auf den masseprozentualen Anteil des Sinteradditivs im Feststoff. Beim Dispergieren wurde in allen Fällen das Verhältnis von Säure zu Yttriumoxid konstant gehalten.

Untersucht wurde weiterhin, wie sich die Menge des Sinteradditivs auswirkt. Dazu wurde der Gehalt an Sinteradditiv zwischen vier und zehn Masseprozent des Feststoffs variiert. Es wurde darauf geachtet, die Säuremenge anzupassen, um das Verhältnis zwischen Yttriumoxidgehalt und Säuremenge konstant zu lassen. Das Sinteradditiv wurde von Hand in der Säure vordispersiert, bevor die fehlende Flüssigkeitsmenge mit deionisiertem Wasser aufgefüllt wurde (vergleiche Kapitel 4.2). Gemessen am Zetapotential, nimmt die Stabilität mit sinkendem Sinteradditivgehalt im Feststoff ab, vergleiche Abbildung 49. Alle Suspensionen weisen ein hohes Potential auf, solange sie im Bereich von pH 7 bis 8,5 gehalten werden. Bei vier Masseprozent Sinteradditiv

im Feststoff ist beim Ansetzen der Suspension eine Flokkulation bei pH 7 beobachtet worden (vergleiche Abbildung 19a). Nach 24 Stunden allerdings war diese nicht mehr gegeben (vergleiche Abbildung 19b), der pH-Wert lag bei 7,5. Für die Beschichtungsversuche wurde ein Sinteradditivgehalt von 10 Masseprozent gewählt.

## 5.3 Beschichtungsverfahren

### 5.3.1 Elektrophorese

Die Beschichtungsversuche mittels Elektrophorese wurden innerhalb der in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Grenzen durchgeführt. Es zeigte sich, dass es in dem Versuchsraum nur bei einem Parametersatz gelang, Beschichtungen herzustellen: kontaktierte Probe, Strom: 30 bzw. 40 mA, Zeit: 15 s, Leitfähigkeit des Elektrolyten: 150  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Die Messung der Dicke einer solchen Schicht ist in der Abbildung 50 dargestellt. Sofern es gelungen ist, Schichten abzuschneiden, weisen diese keinen ausreichenden Zusammenhalt auf und rutschen ab. Weitere Untersuchungen an diesen Schichten wurden daher nicht durchgeführt.

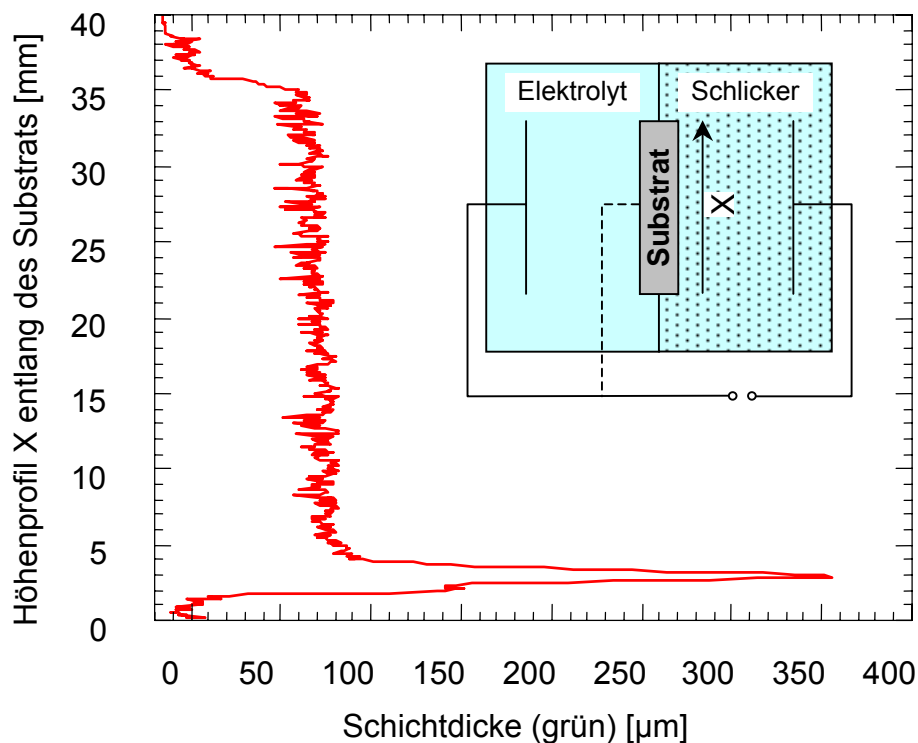


Abbildung 50: Dicke der grünen Schicht nach elektrophoretischer Abscheidung. Die Graphik zeigt den Verlauf der Schichtdicke in der Lage der Probe wie skizziert während der Beschichtung (Probenmaße: 40x40x4 mm). Die Parameter für die Beschichtung waren: Strom: 40 mA; Zeit: 15 s; Leitfähigkeit: 150  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Feststoffgehalt: 5 Masseprozent; kontaktierte Probe.

### 5.3.2 Druckfiltration

Der Schichtdickenaufbau bei der Druckfiltration kann in erster Näherung über die Formel 27 auf Seite 38 beschrieben werden. In der Formel sind zwei Größen enthalten, die von den Eigenschaften des Beschichtungsschlickers abhängen. Das Verhältnis  $J$  vom Volumen der aufgebauten Schicht zum Volumen des verdrängten Wassers wird bestimmt vom Feststoffgehalt des Schlickers. Die Permeabilität bzw. der Transportwiderstand des Filterkuchens ist von der Packung der Partikel abhängig, und somit von der Stabilisierung des Schlickersystems. Diese beiden Größen lassen sich in einer Konstante  $C_{DF}$  wie in Gleichung 44 zusammenfassen. Sie lässt sich empirisch bestimmen für jeden Beschichtungsschlicker. Aus der Kenntnis von  $C_{DF}$  ist es möglich, den Feststoffgehalt abzuschätzen, der für eine zeitlich kontrollierbare Beschichtung notwendig ist (siehe Gleichung 45 und 46). Kontrolliert heißt in diesem Zusammenhang, dass eine Beschichtungszeit mindestens mehrere Sekunden andauern sollte, damit sie technisch sicher beherrschbar ist.

$$C_{DF} := K_p J := \frac{J}{\alpha_c} := \frac{\eta L^2}{2 \Delta p t} \quad \text{Gl.44}$$

$$L_c = \sqrt{\frac{2 C_{DF} \Delta p t}{\eta}} \quad \text{Gl.45}$$

$$t = \frac{\eta L_c^2}{2 C_{DF} \Delta p} \quad \text{Gl.46}$$

Tabelle 11: Abschätzung der Beschichtungszeiten in Abhängigkeit der Schlickerkonzentration.  
Bedingungen zur Ermittlung der Konstante  $C_{DF}$ : Druck 0,6 bar, 5 Minuten. Substratdicke: 4 mm.

Feststoff- gehalt Schlicker [Masse-%]	Druck [Pa]	Dauer [s]	Viskosität Wasser (25°C) [Pa s]	Dicke Schicht [m]	$C_{DF}$ [m <sup>2</sup> ]	Dauer für 50 µm [s]
5	6,00*E+04 (0,6 bar)	300	~9,00*E-04	2,45*E-03	1,5*E-16	0,12
1	6,00*E+04 (0,6 bar)	300	~9,00*E-04	5,50*E-04	7,56*E-18	2,48
0,5	6,00*E+04 (0,6 bar)	300	~9,00*E-04	3,70*E-04	3,42*E-18	5,48
0,1	6,00*E+04 (0,6 bar)	300	~9,00*E-04	1,80*E-04	8,10*E-19	23,15

Für die Abschätzung ist von einer angestrebten Schichtdicke von 50  $\mu\text{m}$  ausgegangen worden. Aufgrund der geringen Feststoffgehalte der Beschichtungsschlicker ist nur von sehr geringen Unterschieden in der Viskosität auszugehen. Deshalb wurde mit der Viskosität des Wassers gerechnet. Die Ergebnisse dieser Abschätzung sind in der Tabelle 11 und in der Abbildung 51 zusammengefasst. Zu bedenken ist, dass die Abschätzung für einen Druck von 0,6 bar vorgenommen wurde. Für höhere Drücke sind bei gleicher Schichtdicke noch kürzere Beschichtungszeiten zu erwarten gewesen. Demnach ist für eine kontrollierte Abscheidung mit einem ausreichenden Spielraum für Variationen ein extrem niedriger Feststoffgehalt notwendig. Für die weiteren Versuche ist er auf 0,1 Masseprozent festgelegt worden.

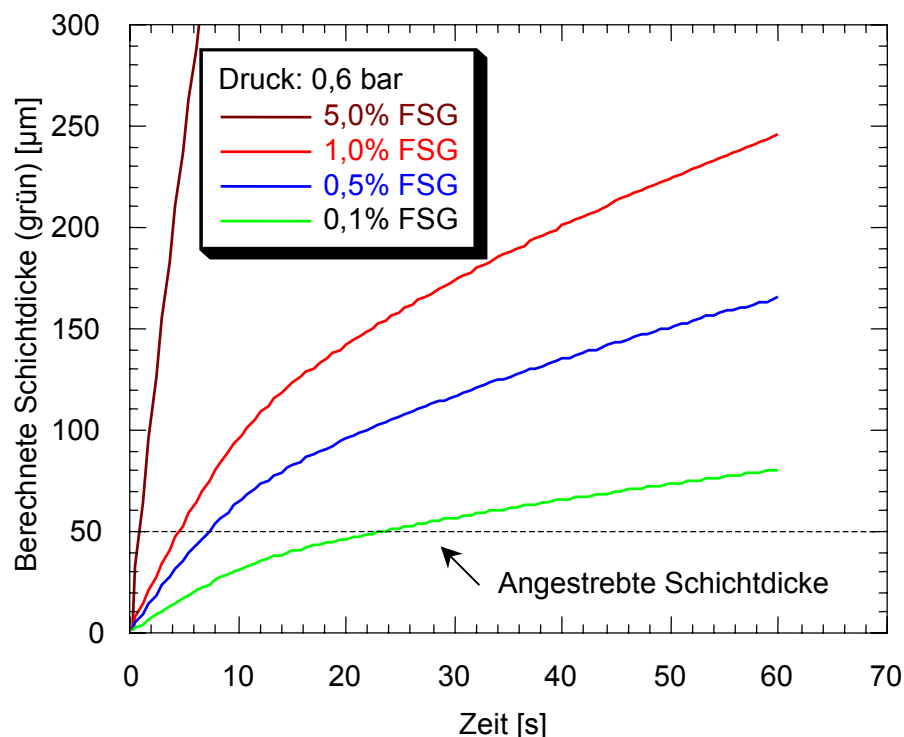


Abbildung 51: Abschätzung der Beschichtungszeiten in Abhängigkeit der Schlickerkonzentration. Die Kurven wurden mit Hilfe der Gleichung 45 mit Kenntnis der jeweiligen Konstante  $C_{DF}$  gezeichnet.

Die Voraussetzung für einen gezielten Schichtaufbau ist, die Einflüsse auf die Schichtdickenbildung zu ermitteln. Dazu wurden poröse Substrate auf Basis von LPS-SiC der Körnung F500 beschichtet. Die Dicke der Substrate betrug 2 und 5 mm. Die Proben unterscheiden sich damit von denen, die zur Bestimmung der Konstante  $C_{DF}$  verwendet wurden (Dicke: 4 mm). Die bestimmten mittleren Schichtdicken sind in Tabelle 12 und Tabelle 13 wiedergegeben. Die Einzelwerte sind dem Kapitel 9.2 im Anhang zu entnehmen. Bei der Herleitung der Zusammenhänge (vergleiche Kapitel 3.2.4.2) ist angenommen worden, dass der Widerstand des Filterkuchens bestimmend für den Schichtaufbau ist. In diesem Fall sollte die Dicke des Substrates keinen Einfluss auf die Schichtdicke haben. Der Schichtdickenaufbau über die Zeit ist aber

offensichtlich von der Substratdicke mitbestimmt, wie die Auftragung für den Druck 0,4 bar in der Abbildung 52 zeigt. Je dünner das Substrat ist, desto schneller werden die Schichten abgeschieden.

Tabelle 12: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken und deren Fehler in  $\mu\text{m}$  bei einem Druck von 0,4 bar. Als Substrat diente der Versatz T708.

Substratdicke [mm]	0,4 bar ; 15 s	0,4 bar ; 30 s	0,4 bar ; 45 s	0,4 bar ; 60 s
2	$31,8 \pm 2,0$	$60,7 \pm 7,3$	$82,0 \pm 4,2$	$103,3 \pm 1,6$
5	$9,9 \pm 1,1$	$15,2 \pm 2,9$	$23,6 \pm 1,0$	$29,8 \pm 4,6$

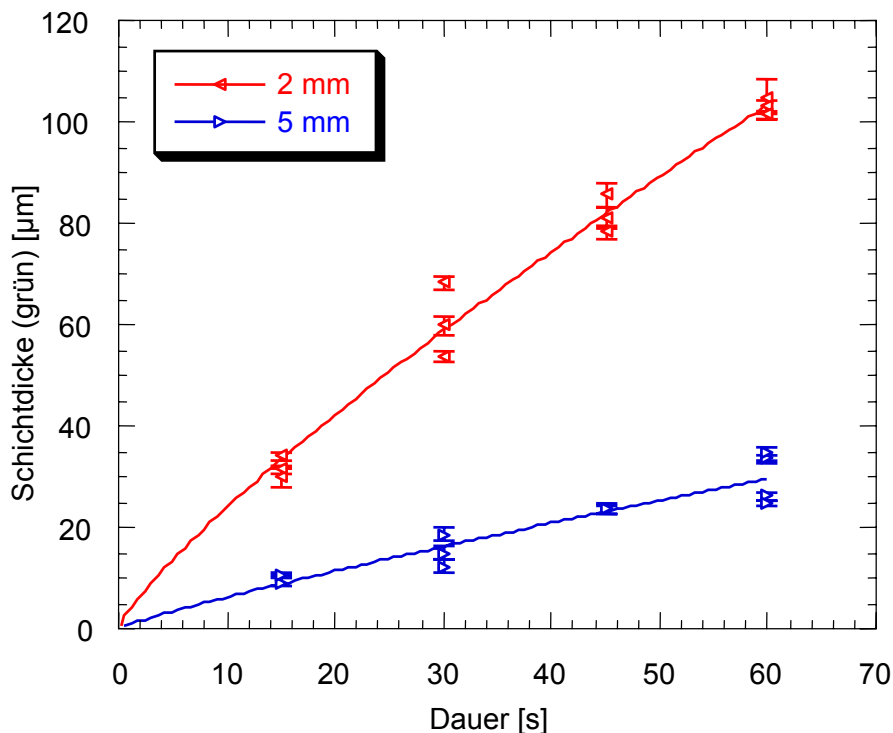


Abbildung 52: Auswirkung der Substratdicke auf den Schichtaufbau, Druck: 0,4 bar, Feststoffgehalt 0,1 Masseprozent. Jeder Messpunkt stellt den Mittelwert von fünf Messungen per Laserperthometer an einer Probe dar. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder. Die Punkte wurden mit einer Wurzelfunktion genähert.

Im Fall der 5 mm Substrate wurde der Druckbereich von 0,2 bis 1,0 bar für unterschiedliche Beschichtungszeiten untersucht. Gemäß der Theorie verhält sich die Schichtdicke proportional zur Wurzel des Produkts aus Druck und Zeit. Um Abweichungen von dieser Proportionalität hervorzuheben, ist eine Darstellung gewählt worden, bei der das Quadrat der Schichtdicke über Druck und Zeit aufgetragen ist. Das sich ergebende Parameterfeld ist in der Abbildung 53 dargestellt. Das Gitternetz wird durch Werte gebildet, die mit Gleichung 45 und der Konstante  $C_{DF}$  für den Feststoffgehalt 0,1 Masseprozent berechnet wurden. Die durchgängige Fläche wird durch die Messwerte aufgespannt. Deutlich ist zu erkennen, dass die gemessenen Werte von der theoretischen Vorhersage abweichen. Damit folgt der



Schichtdickenaufbau nicht dem in Kapitel 3.2.4.2 beschriebenen Gesetz der Gleichung 27. Die Interpretation dieser Ergebnisse sowie die Aufstellung eines neuen Zusammenhangs erfolgt in der Diskussion im Kapitel 6.3.2.

Tabelle 13: Übersicht über die im Kennfeld ermittelten Schichtdicken und deren Fehlern in  $\mu\text{m}$ . Als Substrat diente der Versatz T708.

Zeit [s] \ Druck [bar]	15	30	45	60
0,2	-	$9,9 \pm 2,9$	$15,0 \pm 1,1$	$20,2 \pm 1,6$
0,4	$9,9 \pm 1,1$	$15,2 \pm 2,9$	$23,6 \pm 1,0$	$29,8 \pm 4,6$
0,6	$14,0 \pm 1,0$	$23,8 \pm 1,4$	$33,0 \pm 4,6$	$51,5 \pm 2,8$
0,8	$15,1 \pm 3,5$	$32,9 \pm 5,5$	$53,6 \pm 2,9$	$78,8 \pm 2,9$
1,0	$31,1 \pm 2,7$	$51,4 \pm 6,5$	$82,2 \pm 2,9$	$82,1 \pm 2,3$

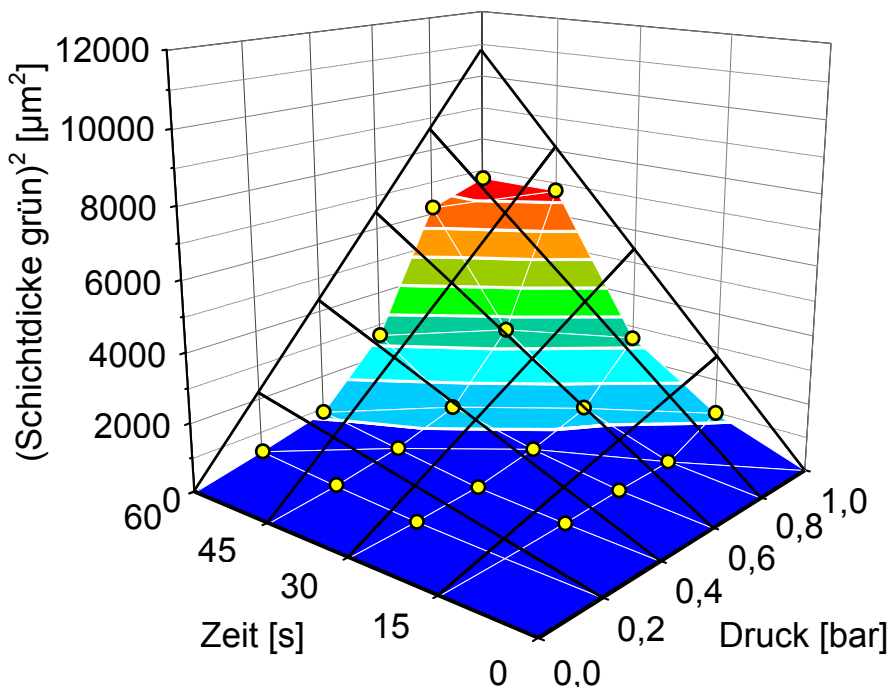


Abbildung 53: Parameterfeld bei einer Substratdicke von 5 mm, Feststoffgehalt 0,1 Masseprozent: Das Quadrat der Schichtdicke im Grünzustand in Abhängigkeit von Druck und Zeit. Die durchgehende Fläche wird durch die experimentell bestimmten Werte gebildet. Gelbe Punkte markieren die Messpunkte. Die Abflachung der Fläche ab zirka  $6400 \mu\text{m}^2$  ( $80 \mu\text{m}$ ) ist durch die Erschöpfung des Schlickereservoirs bedingt. Das über der Fläche liegende Gitternetz wird von theoretisch berechneten Werten nach Gleichung 45 aufgespannt.

Im Vergleich der Beschichtungsmethoden zeigen sich die druckfiltrierte Schichten im grünen Zustand als sehr gleichmäßig, wie Abbildung 85 bis Abbildung 87 im Anhang zeigen. Das Bruchbild einer Membran, siehe Abbildung 54, lässt erkennen, dass die oberflächlichen Poren des Substratmaterials ausgefüllt werden, das feinkörnige Beschichtungsmaterial jedoch nicht tief in das Substrat eindringt. Das Ausfüllen der oberflächlichen Poren erschwert das Ausmessen der Schichtdicken mittels Rasterelektronenmikroskop, da nur ein kleiner Bereich der Probe erfasst wird und

somit der Übergang zwischen Beschichtung und Substrat schwer abzuschätzen ist. Die Schwindung der Schichtdicke, die das Material bei der Sinterung erfährt, wurde deshalb mit Perthometermessungen ermittelt. Der Vorteil dieser Methode ist, dass durch das Abrastern ein größerer Bereich der Probe erfasst wird. Eine Schwierigkeit bei der Methode ist, dass im Fall von Verkrümmungen durch das Sintern, wie illustriert in der Abbildung 55, eine Auswertung nur in den Randbereichen zulässig ist. Die Abbildung 56 und Abbildung 57 geben Messungen für Proben zweier Druckbereiche wieder. Wird eine Membran bei 0,6 bar abgeschieden, liegt die Schwindung bei zirka 40 Prozent, während für die bei 1,0 bar hergestellte Probe eine Schwindung von zirka 30 Prozent resultiert.

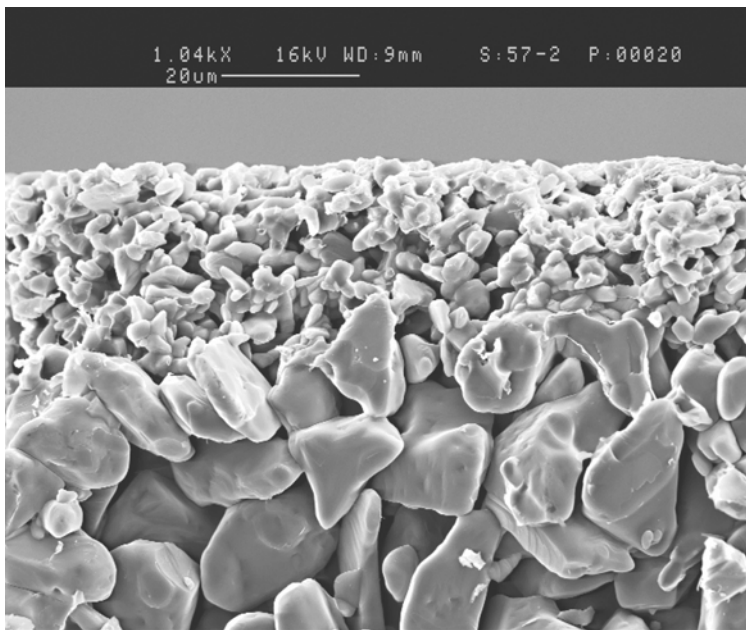


Abbildung 54: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer gesinterten Membran, beschichtet mit Feststoffgehalt von 0,1 Masseprozent; 0,2 bar, 60 s.

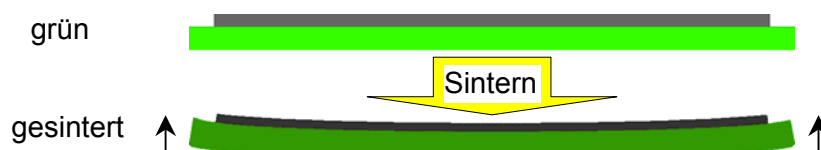


Abbildung 55: Illustration des Aufwölbens der Probe nach dem Sintern.

Die Oberflächen der gesinterten Membranen sind dem Anhang zu entnehmen, siehe Abbildung 88 bis Abbildung 90. Im Fall der Druckfiltration konnten im untersuchten Schichtdickenbereich (grün bis zirka 80  $\mu\text{m}$ , gesintert bis zirka 50  $\mu\text{m}$ ) keine Risse festgestellt werden. Bei stärkerer Vergrößerung deuten sich Inselstrukturen mit Säumen erhöhter Porosität an. Makroskopisch zeigen sich die Oberflächen druckfiltrierter Schichten als homogen. Es wurde versucht, mittels Druckfiltration eine weitere, noch feinere Schicht aufzubringen, vergleiche Abbildung 58. Dazu wurde eine

SiC Körnung 10000, ein Läpppulver, mit einem mittleren Durchmesser von  $0,75\ \mu\text{m}$ , eingesetzt. Bei der Abscheidung dieses Pulvers bewegen sich die Beschichtungszeiten bei einem Feststoffgehalt von 0,1 Masseprozent im Bereich von Minuten.

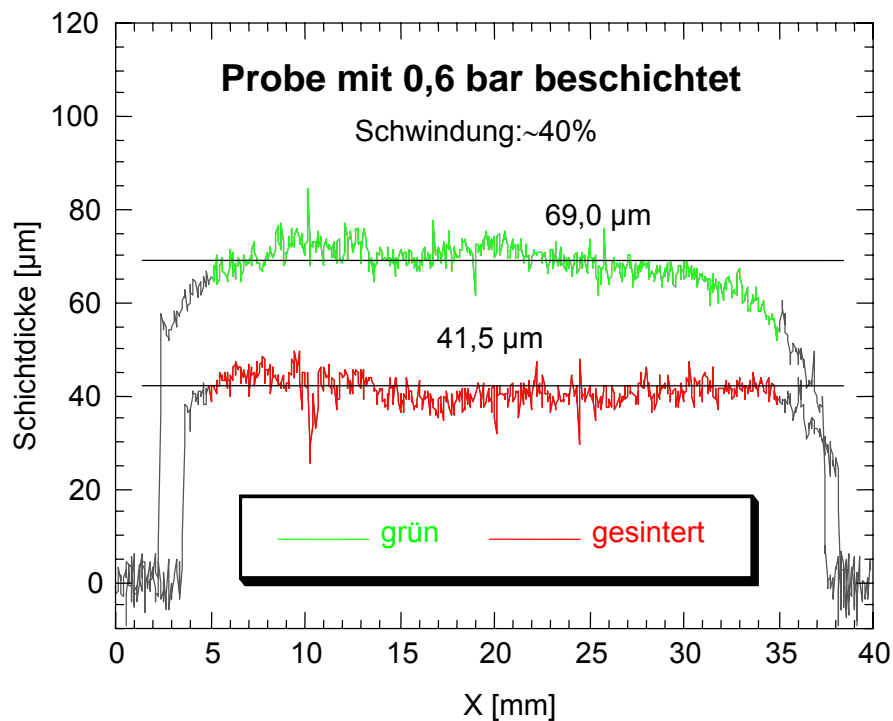


Abbildung 56: Sinterschwindung einer Schicht, die bei 0,6 bar, 45 s abgeschieden wurde (Maße des Substrats: 40x40x4 mm).

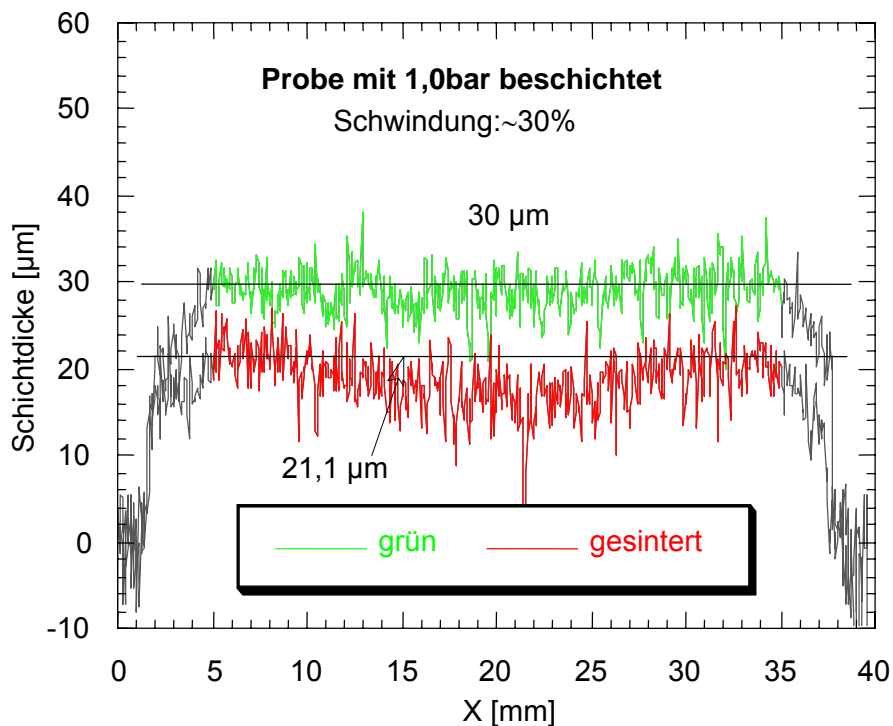


Abbildung 57: Sinterschwindung einer Schicht, die bei 1,0 bar, 15 s abgeschieden wurde (Maße des Substrats: 40x40x4 mm).

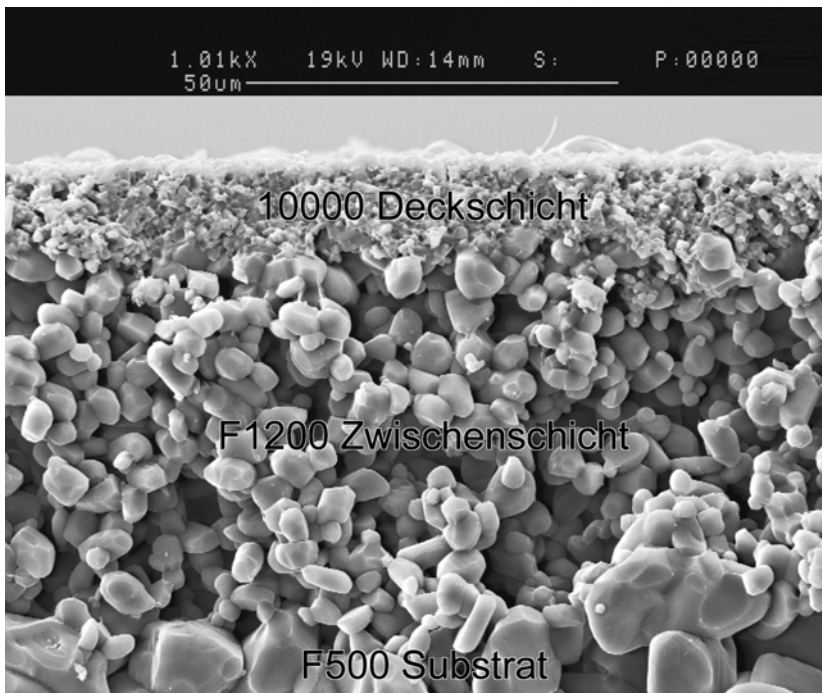


Abbildung 58: Beispiel von Mehrlagenstrukturen realisiert über die Druckfiltration. Das Substrat besteht auch hier aus LPS-SiC F500, die Mittelschicht aus LPS-SiC F1200 (Parameter: 0,1 % Feststoffgehalt, 0,4 bar, 60 s;  $T_s$ : 1925°C, 2 h) und die Deckschicht aus SiC 10000 (eine Läpppulverqualität; 0,1 % Feststoffgehalt, 0,4 bar, 105 s,  $T_s$  1850°C, 1 h).

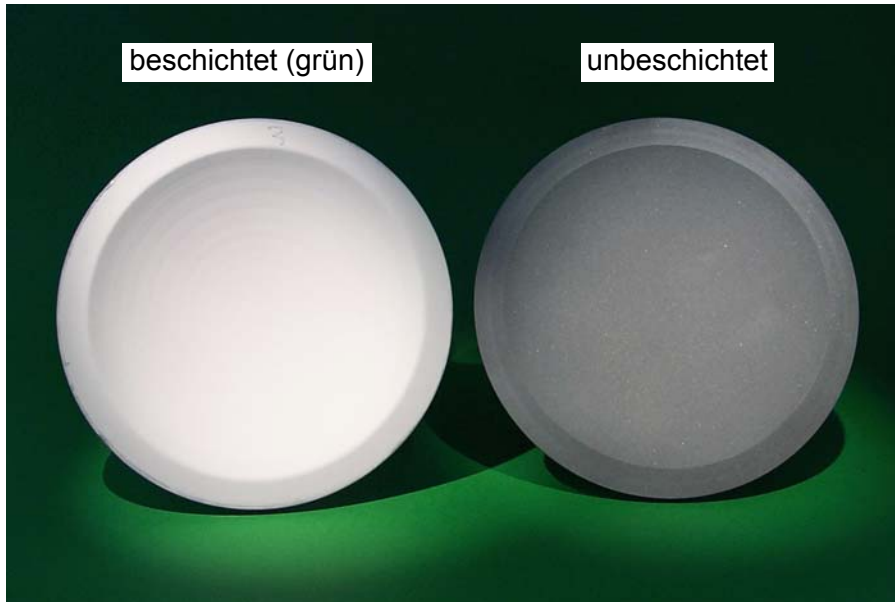


Abbildung 59: Kalotten für die Schmelzlevitation Ø160mm vor und nach der Beschichtung.

Untersucht wurde auch, ob großflächige, gekrümmte Strukturen gleichmäßig zu beschichten sind, wie das Beispiel einer Kalotte in Abbildung 59 zeigt. Die Abbildung 60 gibt die gesinterte Schichtdicke entlang des Querschnitts der Kalotte wieder. Durch die Geometrie bedingt, konnte hier die Dicke nur mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht werden. Die Werte ergeben sich als Mittel aus 3 Messungen im Bereich der

Messpunkte. Die Fehlerbalken geben Minimal- und Maximalwert an. Die geringere Schichtdicke in Randbereich ergibt sich durch die Auflage der Kalotte auf einen Dichtungsring. Ausreißer zeigen sich bei den Messpunkten 4 und 5, wo Schleifmarken von der Bearbeitung der Kalotte Ausbrüche im Substrat hinterlassen haben. Ohne diese Messpunkte bewegt sich die Abweichung im Mittel bei 3  $\mu\text{m}$ .

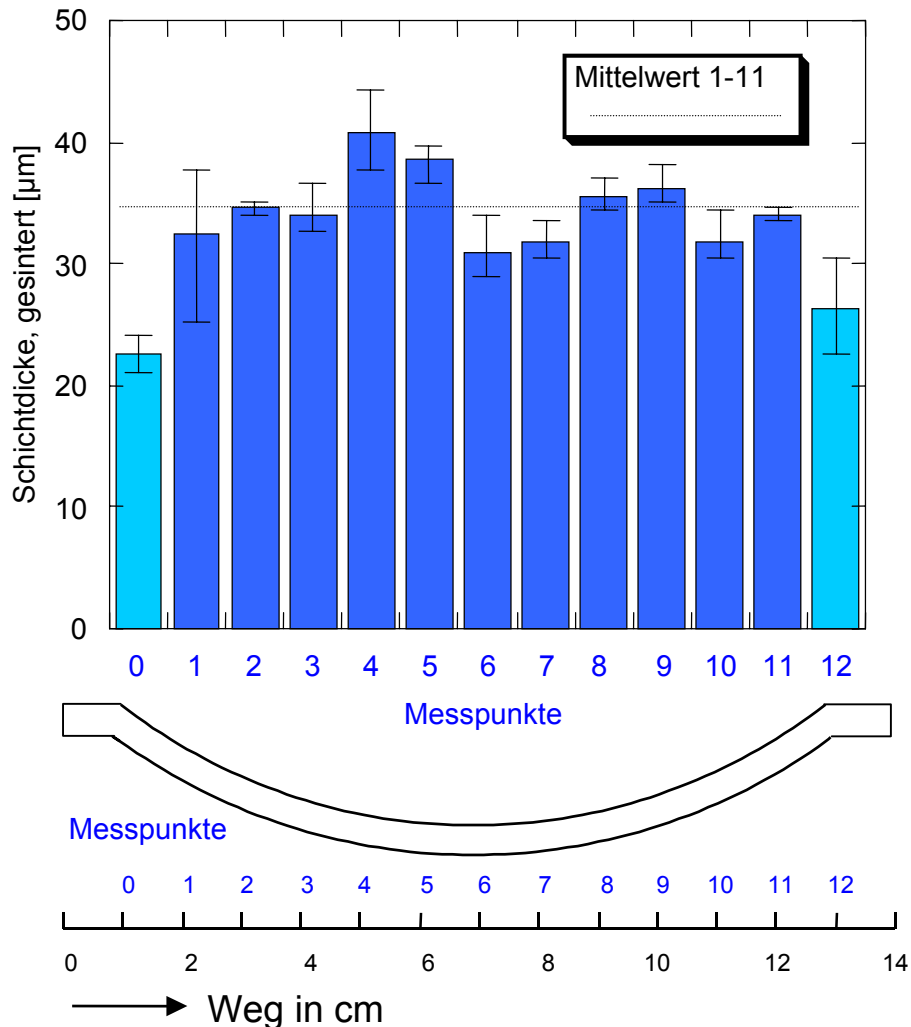


Abbildung 60: Schichtdicke der Membran entlang des Querschnitts der Kalotte, ermittelt mittels REM. Jeder Messpunkt entspricht dem Mittelwert von drei Messungen, die Fehlerbalken geben den Minimal- und den Maximalwert an.

### 5.3.3 Tauchbeschichtung (Dip-Coating)

Als weitere Methode wurde die Tauchbeschichtung angewendet, welche traditionell für die Membranbeschichtung eingesetzt wird. Erste Versuche haben gezeigt, dass die hydrophobe Natur des Siliciumcarbidsubstrats eine deckende Beschichtung ohne weitere Vorbehandlung nicht möglich macht. Deshalb mussten alle Substrate vor der Beschichtung oxidiert werden (vergleiche Kapitel 3.1.3 und 4.4).

Der Kapillareffekt des trockenen Substrats ist die treibende Kraft für die Schichtbildung. Das Eintauchen eines mit Wasser getränkten Substrats in den Schlicker lässt einen sehr dünnen, nicht deckenden Pulverfilm aufziehen. Adhäsion trägt demnach nur sehr gering zur Schichtbildung bei. Das Dip-Coating wird, wie im Kapitel 3.2.4.2 beschrieben, als Filtrationsvorgang angesehen. Es gilt die Gleichung 27 für den Schichtdickenaufbau. Die Viskosität als Stellgröße heranzuziehen wäre nur bei Einsatz von organischen Hilfsstoffen möglich gewesen. Um die Tauchbeschichtung mit der Druckfiltration vergleichen zu können, wurde auf die Anwendung organischer Hilfsmittel verzichtet. Der Druck ist über die Kapillarwirkung des Trägermaterials vorgegeben, so dass als freie Parameter entweder der Feststoffgehalt, die Dauer und die Dicke des Substratmaterials bleiben. Der Feststoffgehalt variiert daher zwischen 2,5 und 10 Masseprozent, die Dauer zwischen 5 und 30 Sekunden. Die Abbildung 61 fasst die Ergebnisse für Substrate mit einer Dicke von 5 mm zusammen. Die Einzelwerte sind im Anhang in der Tabelle 27 zu finden. Eine Zeitabhängigkeit ist nicht zu erkennen, einzig der Feststoffgehalt übt einen Einfluss aus.

Die Oberflächen tauchbeschichteter Proben zeigen häufig Fehlstellen, die auf den Einschluss von Luftblasen während der Beschichtung schließen lassen, sichtbar in Abbildung 86 und Abbildung 91. Bezüglich der Morphologie der Beschichtung zeigt sich kein Unterschied zu Proben der Druckbeschichtung.

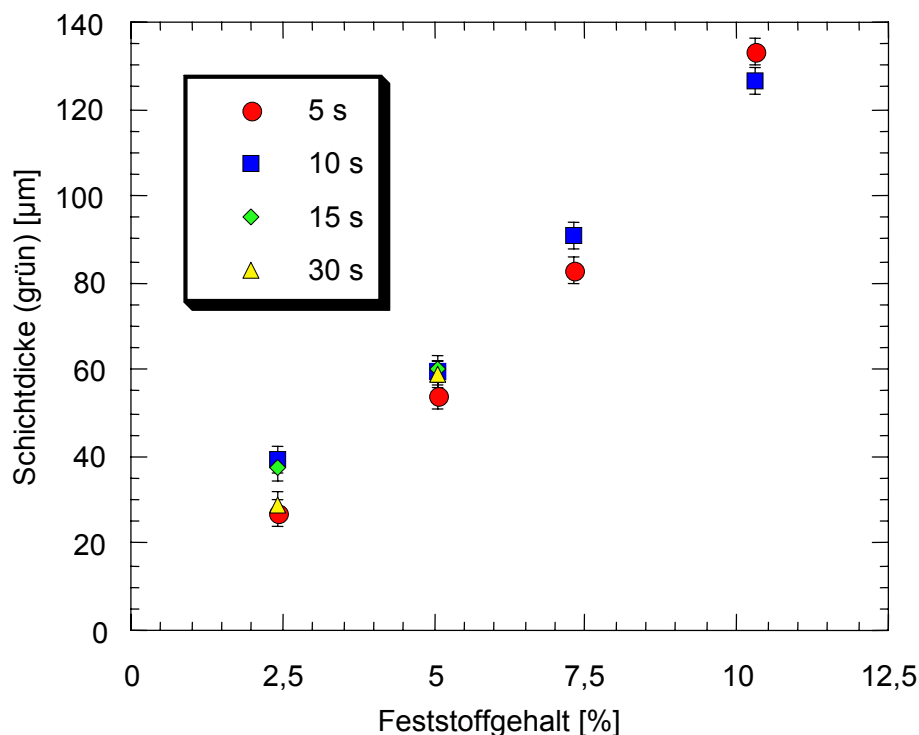


Abbildung 61: Darstellung der Einflussfaktoren bei der Tauchbeschichtung am Beispiel von 5 mm dicken Substraten, Durchmesser 50 mm. Als Fehler wurde eine Schwankung von  $\pm 3\mu\text{m}$  angenommen. Es besteht keine Abhängigkeit von der Zeit, aber von dem Feststoffgehalt des Beschichtungsschlickers.

### 5.3.4 Transfertapes

Von der Firma Beiersdorf wurden Transfertapes mit zwei verschiedenen Füllgraden hergestellt, ausgedrückt im Masseverhältnis Pulver/Kleber. Das Masseverhältnis betrug entweder 60/40 oder 70/30. Über die genaue Zusammensetzung des Klebersystems (Polyacrylat und Weichmacher) wurde keine Angabe gemacht. Um das Volumenverhältnis zwischen Pulver und Polymer abzuschätzen, wurde mit einer Dichte des Polymergemisches von  $1 \text{ g/cm}^3$  gerechnet. Die Pulver bestanden aus einer Mischung von SiC F1200 mit 10 Prozent Sinteradditiv. Die Mischdichte der Pulver beträgt  $3,29 \text{ g/cm}^3$ . Die Tabelle 14 gibt die Massen- und Volumenverhältnisse wieder. Die Tapestärke wurde zwischen 50 und  $150 \mu\text{m}$  variiert.

Tabelle 14: Gegenüberstellung der Massen- und Volumenverhältnisse der beiden Transfertapearten.

Masseverhältnis Pulver / Klebersystem	Volumenverhältnis Pulver / Klebersystem
60 / 40	31,3 / 68,7
70 / 30	41,5 / 58,5

Im ersten Schritt erfolgte die Thermoanalyse der Tapes. Die Abbildung 62 gibt die Messung der Differentialthermoanalyse wieder. Hier wird ein Unterschied zwischen der Entbinderung unter Schutzgas und unter Luft deutlich. Zwar sind beide Prozesse zweistufig, aber die Pyrolyse unter Argon führt nur zu sehr kleinen und sehr breiten exothermen Peaks, endotherme Reaktionen überwiegen.

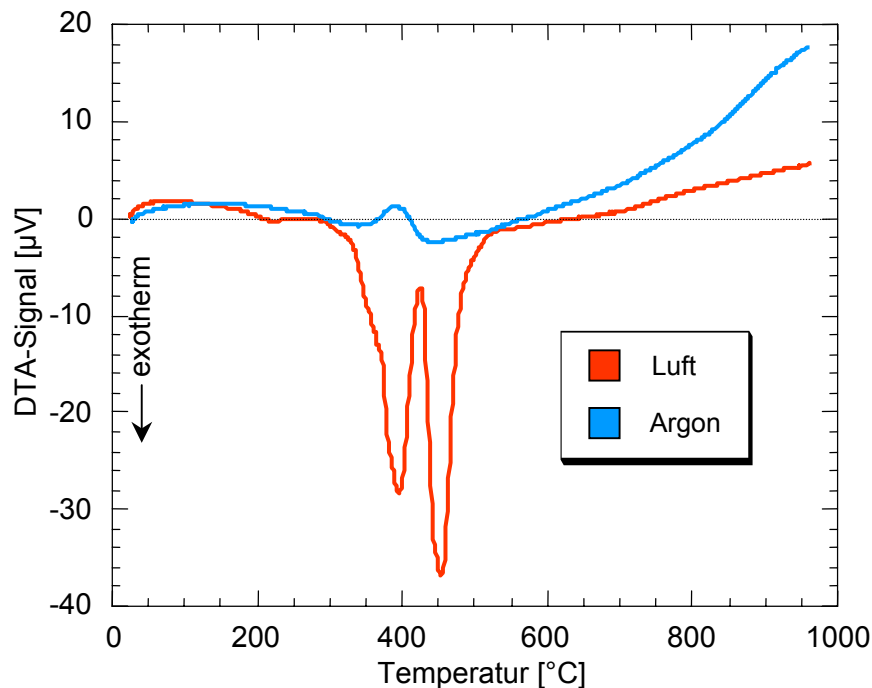


Abbildung 62: Differentialthermoanalyse (DTA) eines Transfertapes mit Verhältnis Pulver/Kleber von 60/40. Die Messungen erfolgten sowohl unter Luft- als auch Argonatmosphäre.



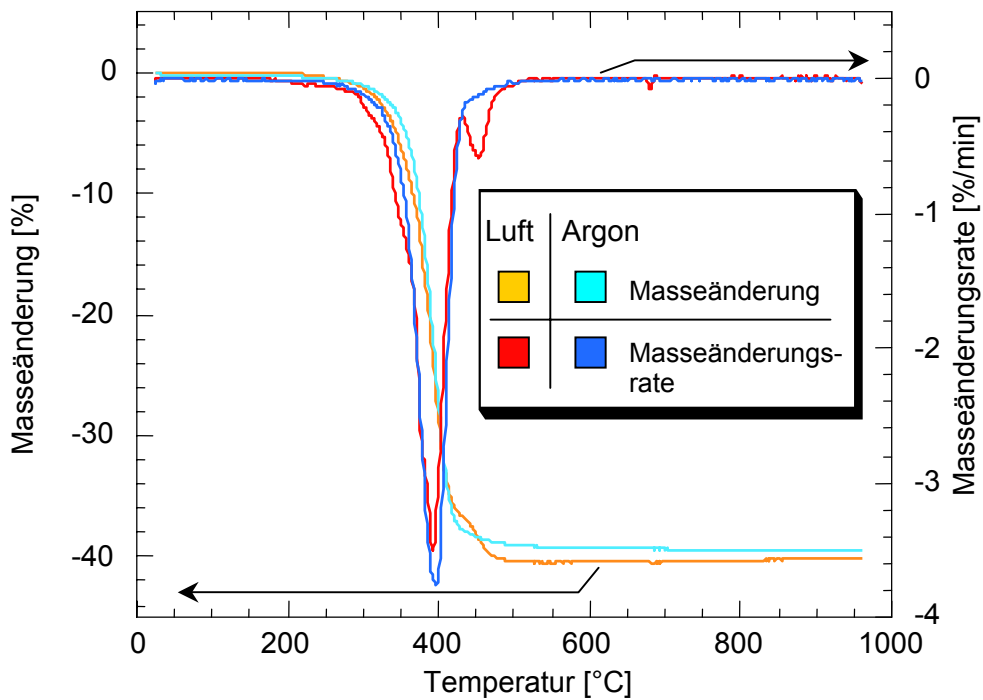


Abbildung 63: Thermogravimetrische Analyse eines Transfertapes mit Verhältnis Pulver/Kleber von 60/40. Die Messungen erfolgten sowohl unter Luft- als auch Argonatmosphäre.

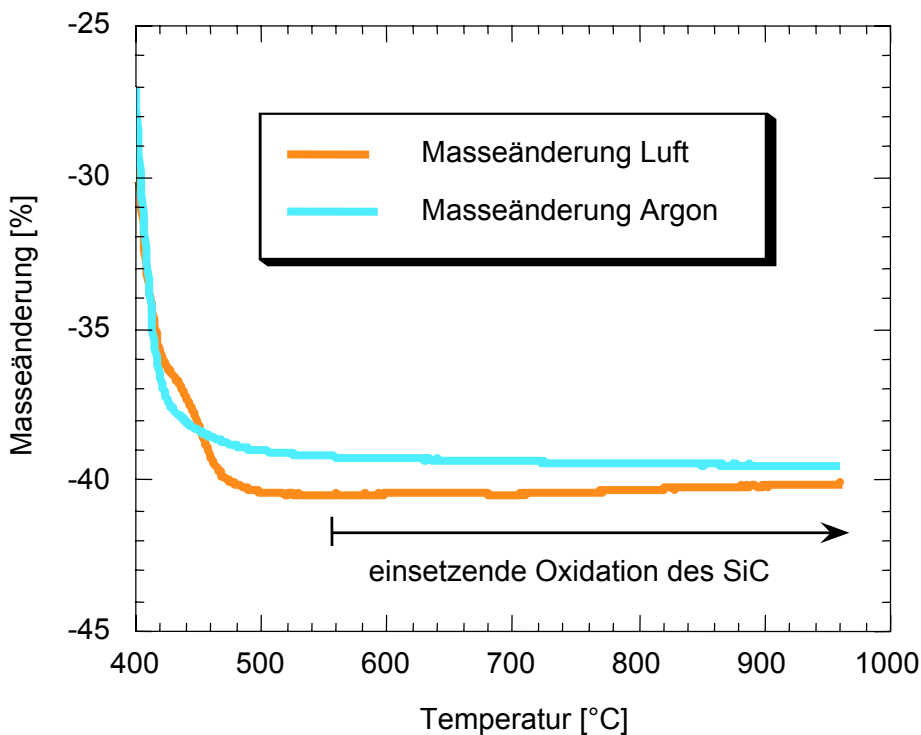


Abbildung 64: Thermogravimetrische Analyse eines Transfertapes mit Verhältnis Pulver/Kleber von 60/40. Vergrößerter Ausschnitt der Masseänderung.

Entgegengesetzt dazu stellt sich das Bild für die oxidative Entbinderung dar. Die Peaks sind sehr groß und scharf ausgeprägt. Vergleicht man sie mit den Messungen der Thermogravimetrischen Analyse (siehe Abbildung 63), fallen sie mit der Masseänderungsrate zusammen. Der Hauptmasseverlust findet sowohl unter Argon,



als auch unter Luft zwischen 375 und 425°C statt. Interessant ist auch der unterschiedliche Kurvenverlauf ab 400°C. Bei der Pyrolyse unter Schutzgas läuft die Kurve asymptotisch aus. Bei der Entbinderung unter Luft tritt ab zirka 550°C eine Massezunahme ein. Diese ist durch die einsetzende Oxidation des Siliciumcarbids bedingt. Die Abbildung 64 verdeutlicht dieses anhand eines Ausschnitts aus den Masseverlustkurven.

An entbinderten Proben wurden der gesamte Sauerstoffgehalt und der Gehalt an freiem Kohlenstoff mittels nasser Oxidation gemessen. Tabelle 15 gibt die Resultate wieder. Die unter Schutzgas pyrolysierten Proben zeigen einen erhöhten Kohlenstoffgehalt. Er liegt über dem 30-fachen des Gehalts der Tapes, die unter Luft ausgebrannt wurden. Ein Anstieg des Sauerstoffgehalts ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht zu beobachten.

Tabelle 15: Ergebnisse der  $C_{\text{frei}}$ - und der Sauerstoffbestimmung. Es wird eine Genauigkeit von  $\pm 0,1 \%$  angenommen.

Masseverhältnis	Max. Temperatur der Entbinderung [°C]	Entbinderung	$C_{\text{frei}}$ [Masse-%]	$O_{\text{gesamt}}$ [Masse-%]
70/30	1200	Pyrolyse unter Argon	2,1	4,7
60/40	1200	Pyrolyse unter Argon	2,3	4,5
70/30	550	Pyrolyse unter Luft	0,1	4,8
60/40	550	Pyrolyse unter Luft	0,1	4,5

Tabelle 16: Mittlere Schwindungen abhängig vom Masseverhältnis und der Entbinderung. Als Fehler wurden die maximalen Fehler der Einzelwerte aufgenommen.

Masseverhältnis	Entbinderung	Entbinder-schwindung [%]	Sinter-schwindung [%]	Gesamt-schwindung [%]
70/30	Argon	7,1 $\pm$ 5,0	36,3 $\pm$ 6,0	40,9 $\pm$ 5,6
60/40	Argon	25,7 $\pm$ 2,4	33,9 $\pm$ 8,3	51,1 $\pm$ 6,2
70/30	Luft	17,0 $\pm$ 2,7	38,0 $\pm$ 5,6	48,5 $\pm$ 4,9
60/40	Luft	32,3 $\pm$ 1,7	23,4 $\pm$ 5,3	48,2 $\pm$ 3,6

Die Art der Entbinderung zeigt auch Einfluss auf das Schwindungsverhalten. Bestimmt wurden die Schwindungen durch Schichtdickenmessungen, die zusammengefasst in Tabelle 16 dargestellt werden. Die Einzelwerte sind in Tabelle 28 und Tabelle 29 im Anhang finden. Unter Argon pyrolysierte Transfertapes weisen eine geringere Entbinderschwindung auf als die unter Luft ausgebrannten. Für die Sinterschwindung kann aufgrund der großen Schwankungen keine Aussage gegeben werden. In dem 70/30-System fällt auf, dass die Gesamtschwindung bei den oxidierten Proben höher liegt, als bei den unter Argon entbinderten Tapes. Transfertapes, die unter Argon

pyrolisiert wurden, zeigen nach der Sinterung nur eine sehr geringe Festigkeit. Die Membranschichten lassen sich durch Wischen abreiben. Daher wurden für Vergleiche nur die unter Luft entbinderten Proben herangezogen.

Im Anhang finden sich die Aufnahmen von gesinterten Oberflächen (Abbildung 93 und Abbildung 94). Die Morphologie dieser Oberflächen unterscheidet sich nicht von der Oberfläche druckfiltrierten Membranen. Allerdings zeigen sich ab einer Schichtdicke von 50 µm Risse, die bei den anderen Methoden nicht auftraten.

Obwohl sehr flexibel, weisen die Transfertapes eine Art Überbrückungsmechanismus auf. Das Beispiel in Abbildung 65 zeigt, dass größere Hohlräume des Substrates nicht abgeformt werden. Hier könnte eine Quelle für Risse liegen, denn die Schicht ist an den Kontaktpunkten fixiert, während sie über den Hohlräumen schwinden kann.

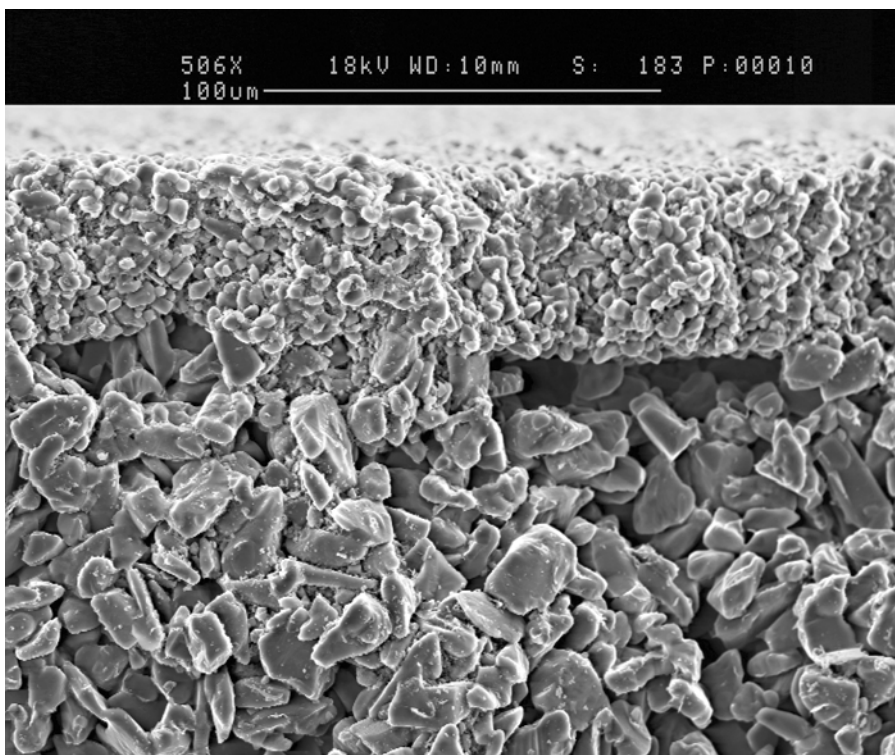


Abbildung 65: Gesintertes Transfertape mit Masseverhältnis 70/30. Deutlich ist eine Art Brückenfunktion zu erkennen.

## **5.4 Charakterisierung der Membranen**

### **5.4.1 Permeabilitätsuntersuchungen**

Die Bergakademie TU Freiberg hat Messungen des Permeatflusses an reinen sowie an beschichteten Substraten vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 17 zusammengefasst. Die berechneten spezifischen Widerstände sind in der Tabelle 30 im Anhang aufgeführt. Es zeigte sich, dass innerhalb der Schwankungsbreite keine Unterschiede festgestellt werden konnten. Auffällig ist, dass für die beschichteten

Proben zum Teil höhere Flüsse als für die reinen Substrate zu verzeichnen waren. Damit bestimmt das Substrat maßgeblich die Permeabilität. Die Proben (Durchmesser 25mm) sind vergleichsweise klein, sie wurden aus großen Scheiben (Durchmesser 90mm) hergestellt. Schwankungen der Permeabilität in den großen Scheiben führen zu Variationen zwischen den Proben. Zwei Ursachen sind zu nennen. Zum einen führt das uniaxiale Pressen der Substratrohlinge bei der Formgebung zu Dichtegradienten [Ree 1995]. Zum anderen können auch Temperaturgradienten im Ofen bei der Sinterung zu Dichtegradienten im Material führen.

Tabelle 17: Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen an Proben mit Substrat T 708. Die Proben wurden aus Scheiben mit den Maßen Ø90 x 2 mm durch Hohlbohren hergestellt.

Bezeichnung	Methode	Gehalt Sinteradditiv in Schicht [Masse-%]	Parameter	Differenzdruck [bar]	Permeatfluss in 30 min [l/m <sup>2</sup> ·h·bar]	
					1. Messung	2. Messung
Referenz	Substrat	-	-	0,5	21650	21300
Referenz	Substrat, (2x gesintert)	-	-	0,5	18300	19200
SA 10	Transfertape	10	70/30	0,5	23300	23650
SA 9	Transfertape	10	60/40	0,5	25600	26300
Dip 1*	Dip Coating	10	5% FSG	0,5	19000	17500
Dip 2*	Dip Coating	10	5% FSG	0,5	20000	18400
DF 1	Druckfiltration	10	1bar, 15 s	0,5	22500	22200
DF 2	Druckfiltration	10	1bar, 15 s	0,5	22600	22000
DF 3	Druckfiltration	8	1bar, 15 s	0,5	19500	17600
DF 4	Druckfiltration	6	1bar, 15 s	0,5	20600	18700
DF 5	Druckfiltration	4	1bar, 15 s	0,5	20000	19700

\*aus gleicher Scheibe Ø90mm hergestellt

#### 5.4.2 Rauhtiefe

Die in Kapitel 4.5 beschriebenen Rauhgkeiten  $R_{\max}$ ,  $R_z$  und  $R_a$  wurden für das Trägermaterial und für die über die verschiedenen Methoden hergestellten Membranen gemessen. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 66, Abbildung 67 und Abbildung 68 wiedergegeben. Die Daten sind im Anhang im Kapitel 9.6 in Tabelle 31 zu finden. Die maximale Rauhtiefe fällt bei den schlickerbasierten Beschichtungen deutlich geringer aus als bei dem Substrat. Bei den Transfertapes ist der Unterschied weniger deutlich. Die Streuung fällt bei den höher gefüllten Transfertapes größer aus. Membranen aus der Druckfiltration zeigen mit Abstand die kleinsten Oberflächendefekte. Der  $R_z$ -Wert, das Mittel der  $R_{\max}$ -Werte, weist beim Trägermaterial und bei den über Schlicker beschichteten Membranen eine geringere Streuung auf, als bei den Transfertapes.

Zudem zeichnet sich bei der Druckfiltration ab, dass mit höherem Beschichtungsdruck die Streuung signifikant abnimmt. Auch bei der mittleren Rauhtiefe  $R_a$  weisen druckfiltrierte Schichten den geringsten Wert auf. Die Transfertapes liegen hier auf dem gleichen Niveau wie die aus der Tauchbeschichtung entstandenen Membranen.

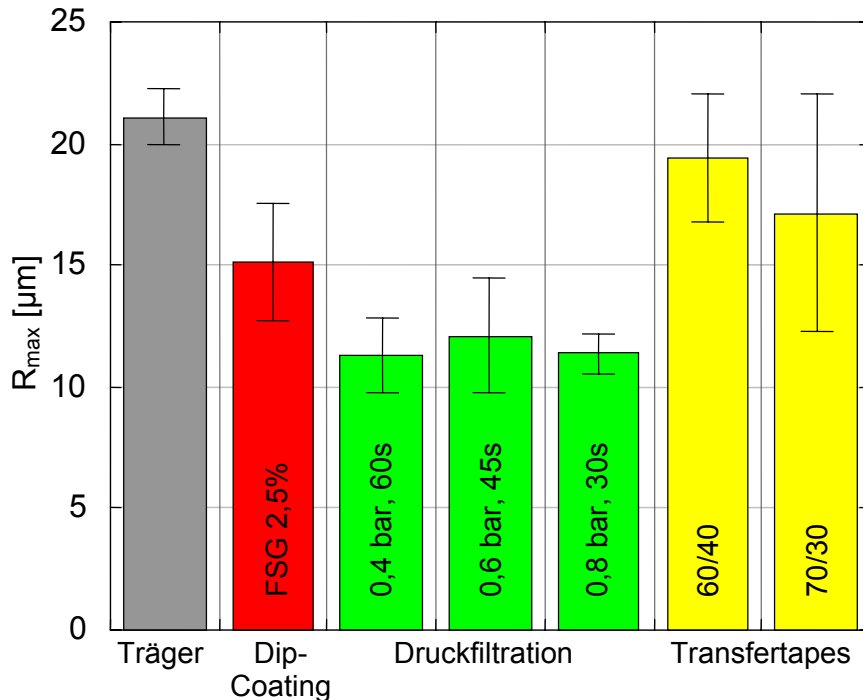


Abbildung 66: Gegenüberstellung der Rauigkeit  $R_{max}$  des Substrats und der Membranen in Abhängigkeit der Beschichtungsmethoden. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung von fünf Messungen an einer Probe wieder.

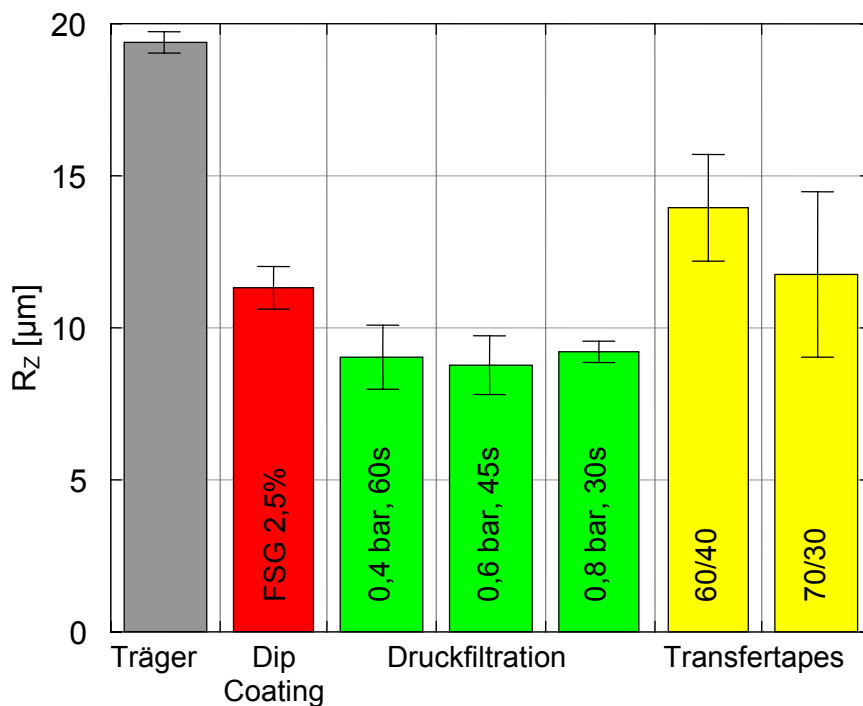


Abbildung 67: Gegenüberstellung der Rauigkeit  $R_z$  des Substrats und der Membranen in Abhängigkeit der Beschichtungsmethoden. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung von fünf Messungen an einer Probe wieder.

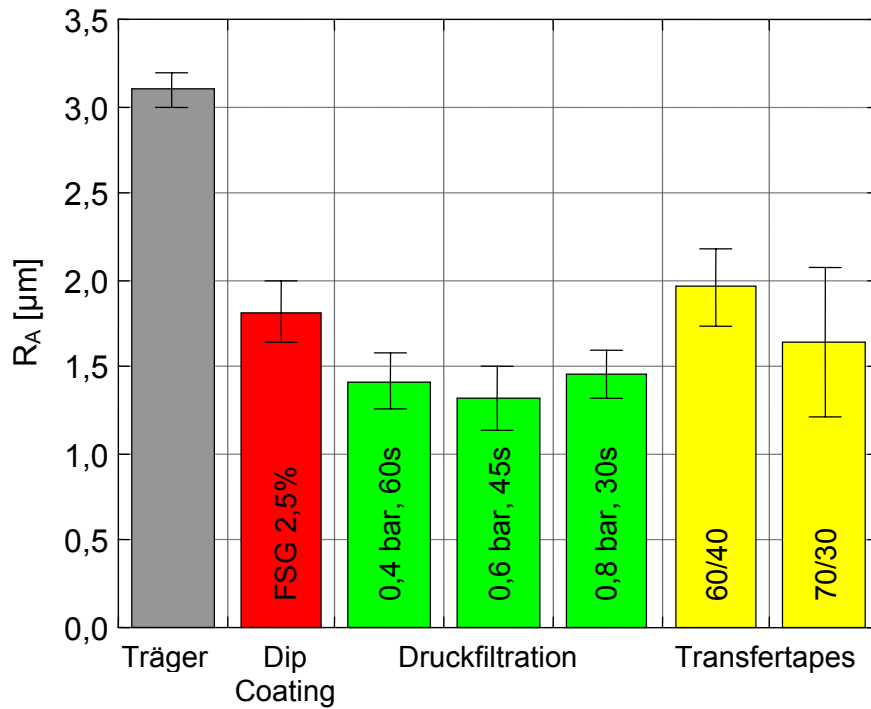


Abbildung 68: Gegenüberstellung der Rauigkeit  $R_a$  des Substrats und der Membranen in Abhängigkeit der Beschichtungsmethoden. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung von fünf Messungen an einer Probe wieder.

#### 5.4.3 Porosimeter

Die Messung der Porenverteilung erfolgte zunächst an gesinterten Pressproben aus LPS-SiC F500 (Trägermaterial) und F1200 (Basis für Beschichtungen).

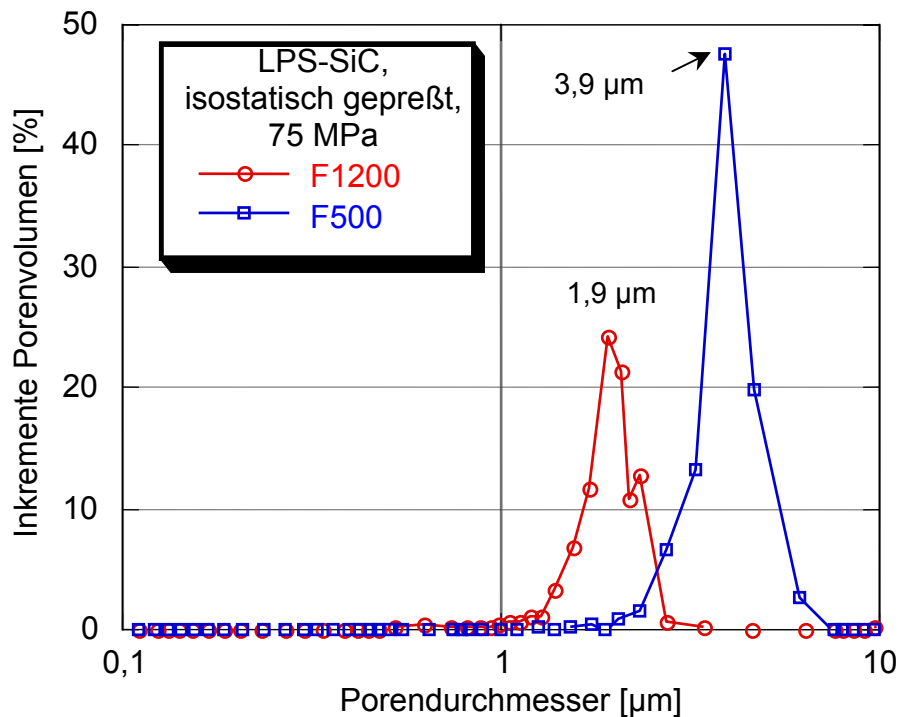


Abbildung 69: Porenverteilung der Hg-Porosimetrie für LPS-SiC F500 und F1200, gemessen an isostatisch gepressten und gesinterten Proben. Die Daten wurden auf das insgesamt intrudierte Volumen bezogen.

Es zeigte sich, dass die Porengrößen beider Pulverfraktionen eng verteilt vorliegen. Wie in der Abbildung 69 dargestellt, ist jedoch keine scharfe Abgrenzung gegeben. Der Peak bei dem F1200 Material lag bei zirka 2  $\mu\text{m}$  und bei dem F500 Material bei zirka 4  $\mu\text{m}$ . Die Messung an den Membranschichten, Abbildung 70, ergab, dass trotz des Abtrags des Substrats im Bereich von 2  $\mu\text{m}$  keine Abgrenzung der Porosität der Membranen von der des Trägermaterials möglich war.

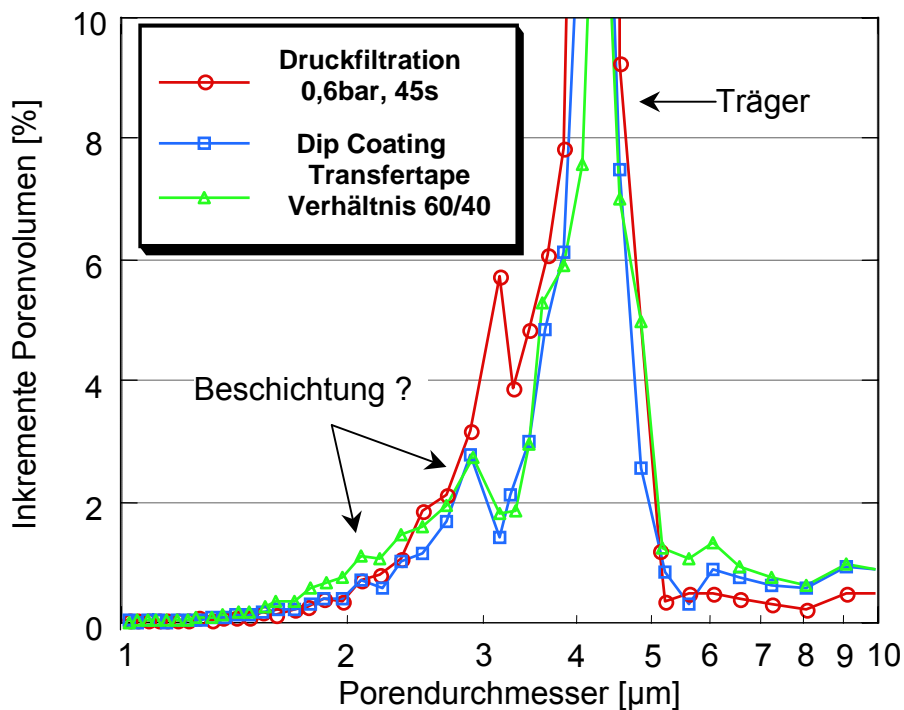


Abbildung 70: Porenverteilung der Hg-Porosimetrie für Membranen (F1200) mit Trägermaterial (F500). Das Trägermaterial wurde von 2mm auf zirka 100-200  $\mu\text{m}$  abgeschliffen. Die Schichtdicke betrug 30-40 mm. Die Daten wurden auf das insgesamt intrudierte Volumen bezogen.

#### 5.4.4 Porometer

Im ersten Schritt wurde die Dickenabhängigkeit der Porengröße für das Substrat auf Basis F500 und für das Material der Körnung F1200 bestimmt. Die Werte sind in der Tabelle 18 zusammengefasst. Deutlich ist der Einfluss der Dicke auf den gemessenen Porendurchmesser für das Substratmaterial LPS-SiC F500 zu erkennen. Ähnlich verhält es sich mit der Materialklasse LPS-SiC F1200, dem Material für die Beschichtung. Hier fallen die Unterschiede geringer aus. Für die Untersuchungen ist es daher notwendig, dass die Schichtdicken annähernd gleich sind. Es wurde darauf geachtet, dass die Schichtdicken im Bereich zwischen 30 bis 40  $\mu\text{m}$  rangieren.

Tabelle 18: Abhängigkeit der Messergebnisse von der Probendicke. Alle Proben wurden isostatisch mit 75 MPa gepresst und gesintert.

Material/ Dicke	LPS-SiC F500 1 mm	LPS-SiC F500 5 mm	LPS-SiC F1200 1 mm	LPS-SiC F1200 5 mm
Mittlerer Porendurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	$1,6 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,04$

Die Druckfiltration wird gesondert in Abbildung 71 und Abbildung 72 betrachtet, da die Beschichtungsparameter variiert werden können. Die Auswirkungen der Parameterwahl auf die Porenstruktur wurden an drei Druckstufen bestimmt. Eine einheitliche Schichtdicke wurde durch Variation der Beschichtungszeit erreicht. Tatsächlich zeigt sich eine Abhängigkeit sowohl beim mittleren Porendurchmesser, als auch bei der maximalen Porengröße.

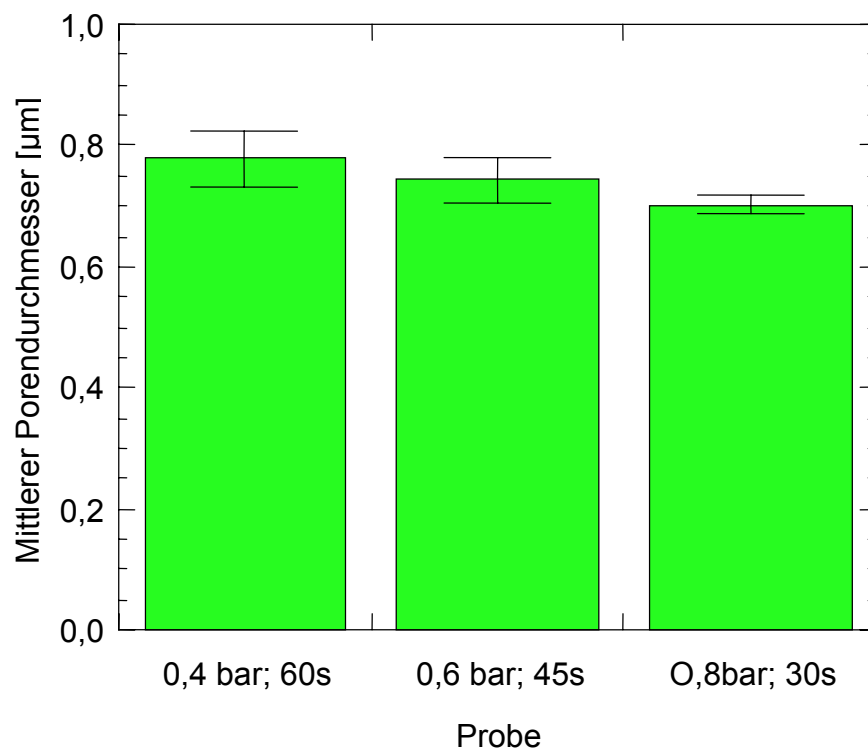


Abbildung 71: Mittlerer Porendurchmesser über Druckfiltration abgeschiedener Membranen in Abhängigkeit der Parameter. Die Proben wurden mit dem gleichen Beschichtungsschlickeransatz hergestellt. Jeder Balken stellt den Mittelwert von fünf Messungen pro Probe dar. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder. Siehe Tabelle 33 im Anhang.

Der Vergleich der Beschichtungsmethoden in den Graphen der Abbildung 73 und der Abbildung 74 gibt eine deutliche Abstufung in der Porengröße wieder. Die Methode mit dem größten mittleren Porendurchmesser und dem größten Fehler ("Bubble Point") ist die Tauchbeschichtung. Makroskopisch erkennbare Fehlstellen wie in Abbildung 91 im Anhang zu sehen, wurden vor der Messung abgedichtet. Die Druckfiltration weist von den schlickerbasierten Methoden die geringste Porengröße auf. Auch die Schwankungsbreiten speziell beim maximalen Porendurchmesser sind deutlich kleiner.

Die Transfertapes liefern die kleinsten Werte, wobei auch hier eine Abstufung durch den Feststoffgehalt erkennbar ist.

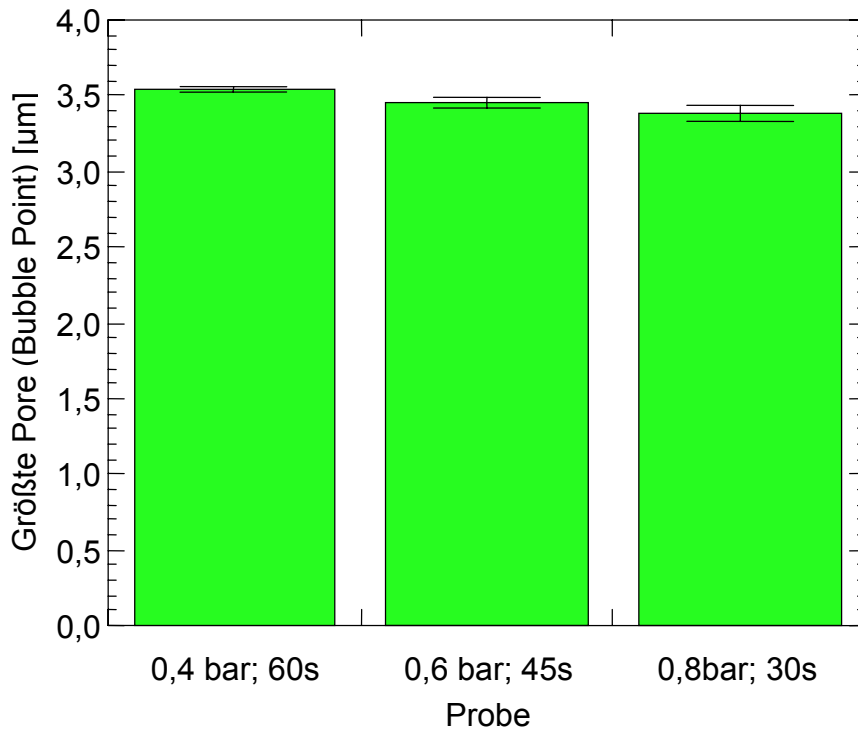


Abbildung 72: Maximaler Porendurchmesser über Druckfiltration abgeschiedener Membranen in Abhängigkeit der Parameter. Die Proben wurden mit dem gleichen Beschichtungsschlickeransatz hergestellt. Jeder Balken stellt den Mittelwert von fünf Messungen dar. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wider. Siehe Tabelle 33 im Anhang.

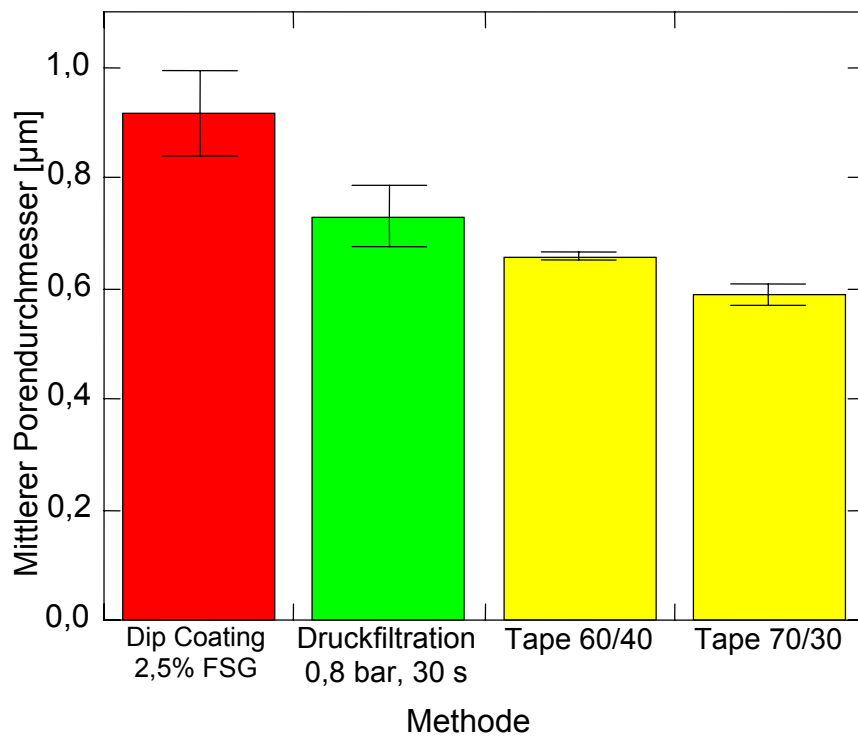


Abbildung 73: Mittlerer Porendurchmesser von Membranen in Abhängigkeit der Beschichtungsmethode. Jeder Balken stellt den Mittelwert von fünf Proben (Schlickerbasierte Methoden) bzw. 2-4 Proben (Transfertapes) dar. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder. Siehe Tabelle 34 im Anhang.



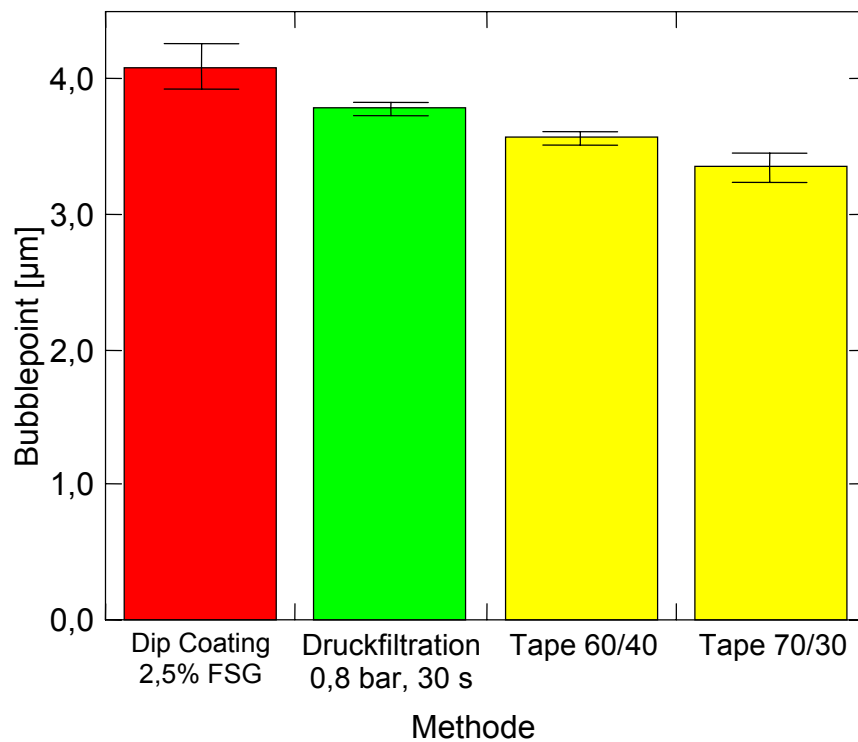


Abbildung 74: Maximaler Porendurchmesser von Membranen in Abhängigkeit der Beschichtungsmethode. Jeder Balken stellt den Mittelwert von fünf Proben (Schlickerbasierte Methoden) bzw. 2-4 Proben (Transfertapes) dar. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder. Siehe Tabelle 34 im Anhang.

## 6 Diskussion

### 6.1 *Pulvercharakterisierung und Schlickerentwicklung*

#### 6.1.1 **Pulvercharakteristika**

Für die Eignung als Membranmaterialien ist die Korngrößenverteilung der Rohstoffe sehr wichtig. Zum einen ist die Partikelgrößenverteilung des Matrixmaterials, also des Siliciumcarbids, entscheidend. Sie sollte möglichst eng sein, um auch eine enge Porenverteilung einzustellen. Zum anderen ist es wichtig, dass das Sinteradditiv feiner ist als das Siliciumcarbid. Andernfalls würde das Sinteradditiv beim Aufschmelzen als Porenbildner mitwirken und die Packung der Siliciumcarbidpartikel beeinflussen. Das stände dem Ziel, eine möglichst enge Porenverteilung einzustellen, entgegen. Ein feineres Sinteradditiv ermöglicht auch eine homogenere Verteilung, was vorteilhaft auf die Sinterung wirken sollte.

Bei der Korngrößenverteilung ist die Bimodalität des Siliciumcarbids auffällig gewesen (Abbildung 34 und Abbildung 36). Der Feinanteil ist jedoch aus werkstofflicher Sicht für die Membranherstellung nicht störend. Dieser wird während der Sinterung aufgrund der höheren Oberfläche beim Aufschmelzen des Sinteradditivs zuerst gelöst und später beim Abkühlen an den Sinterhälsen mit abgeschieden. Ihle [Ihl 2000] konnte zeigen, dass sich, ähnlich wie bei R-SiC (vergleiche Kapitel 3.1.4.2), wo ein Feinkorn die Bildung von Sinterhälsen bewirkt, in porösem LPS-SiC die Beimischung eines Siliciumcarbidfeinkornes durch Verstärkung der Sinterhälsen festigkeitssteigernd auswirkt.

Die Partikelverteilungen der Oxide und des Siliciumcarbids überlappen sich geringfügig (Abbildung 34 und Abbildung 36). Damit ist die Forderung nach einem feineren Sinteradditiv im Vergleich zum Siliciumcarbid eingeschränkt erfüllt. Von den Oxiden ist das Yttriumoxid das gröbere Material. Es zählt aber schon zu den feinsten kommerziell erhältlichen Pulvern. Nachteilig wirken die großen Agglomerate, die im Yttriumoxidpulver enthalten sind. Deren Aufschluss erfordert einen zusätzlichen Verfahrensschritt. Im Vergleich der Rohstoffe ist die im Gegensatz zur Partikelgröße mit Abstand höchste spezifische Oberfläche des Yttriumoxids erstaunlich, ersichtlich in der Tabelle 8. Erklärlich ist dieser Umstand durch die schwammartige Struktur, die in der Abbildung 40 deutlich ersichtlich ist. Sie schafft eine sehr große Oberfläche auf kleinem Volumen.

### 6.1.2 Elektrostatistische Stabilisierung des Schlickersystems

Bei der Messung der Zetapotentiale fällt auf, dass alle Komponenten des Stoffsystems über den pH-Bereich breit gefächerte isoelektrische Punkte aufweisen. Sie sind in der Tabelle 19 aufgelistet. Beim Erreichen der isoelektrischen Punkte ist normalerweise mit einem Ausflocken der entsprechenden Spezies zu rechnen. Aus diesem Grund ist ein eingeschränkter Bereich für die pH-Wert-Einstellung zu erwarten.

Tabelle 19: Übersicht über die isoelektrischen Punkte, entnommen aus der Abbildung 37.

Stoff	SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Isoelektrischer Punkt	2,7	8,3	10,7

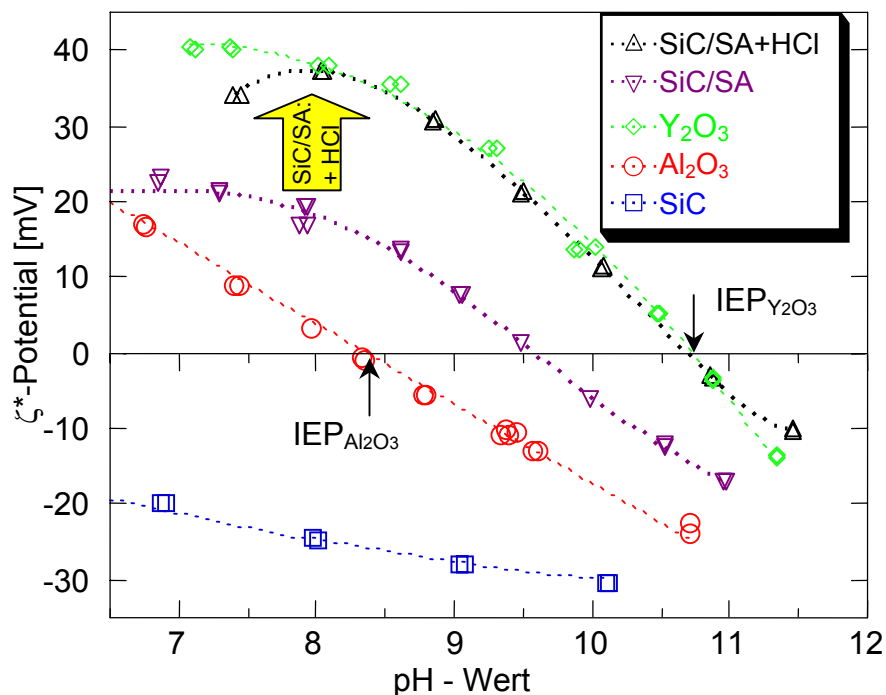
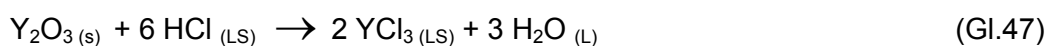


Abbildung 75: Vergleich der Zetapotentiale der Rohstoffe und des Stammschlickers (90 Masseprozent SiC und 10 Masseprozent Sinteradditiv, bezogen auf den Feststoff (Zusammenfassung aus Abbildung 37, Abbildung 38 und Abbildung 49). In allen Fällen betrug der Feststoffgehalt der Suspensionen 5 Masseprozent. Die Abkürzung "SiC/SA" steht dabei für die Stammsätze. "+HCl" steht für den Fall, dass das Sinteradditiv vor der SiC-Zugabe mit verdünnter Salzsäure dispergiert wurde.

Im Fall ohne jegliche Vorbehandlung des Sinteradditivs beim Ansetzen des Schlickers erfolgt die Dispergierung des Sinteradditivs in neutralem Wasser. Aufgrund der hohen Basizität der Oxide ergibt sich ein pH-Wert von 10. Anhand der Abbildung 75 ist ersichtlich, dass bei diesem Wert das Aluminiumoxid und das Yttriumoxid gegensätzliche Ladungen in gleicher Größenordnung tragen, was zu einer Agglomeration führen muss. Trotz nachträglichem Einstellen der Suspension auf pH 7 finden sich Reste dieser Agglomerate in der Suspension wieder, wie die REM-Aufnahme in Abbildung 45 belegt. Deshalb ist das gemessene Zetapotential auch relativ gering. Für die Mischung von Siliciumcarbid und Sinteradditiv (Vormischung Aluminiumoxid und Yttriumoxid ohne Säurezugabe) ist in Abbildung 38 und Abbildung

75 im pH-Bereich von zirka 5,5 bis 7,5 das Zetapotential annähernd konstant. Dieser Verlauf ist durch die Anlagerung der Oxide an das Siliciumcarbid bedingt. Die Ladung des Siliciumcarbids wird dadurch abgeschirmt. Wie in der Abbildung 19b skizziert, wird eine Flokkulation beobachtet, die in diesem Fall auf zu grobe Teilchen und zu geringe Ladungsdifferenzen zurückzuführen ist.

Das Yttriumoxid weist den größten absoluten Betrag des Zetapotentials auf, was für die Stabilisierung des Gesamtsystems eine wichtige Rolle spielt. Dieses belegt ein Vergleich der Zetapotentialmessungen der reinen Rohstoffe und der Stammansätze (Mischung von Siliciumcarbid mit Sinteradditiv) in Abbildung 75. Die Tatsache, dass sich das reine Yttriumoxid nur bei pH-Werten bis 6,7 charakterisieren lässt, hängt mit der Löslichkeit des Yttriumoxids zusammen. Nach Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie [Gme 1974 I] ist es in Säuren löslich. Arbeiten von Liden et al. [Lid 1991] und Hirata et al. [Hir 2003], in denen mit Hilfe des Yttriumoxids die Ladungscharakteristik in Zweistoffsystemen mit Siliciumnitrid bzw. Siliciumcarbid maßgeblich beeinflusst wird, meiden den Bereich unterhalb pH 7. Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit zeigen, dass die Löslichkeit des Yttriumoxids für die Stabilisierung des Dreistoffsystems  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  ausgenutzt werden kann. Von zentraler Bedeutung für die Stabilisierung ist die Vordispersierung des Sinteradditivgemisches mit verdünnter Salzsäure, siehe Abbildung 75. Dadurch folgt das Zetapotential des Stammschlickers in weiten Bereichen ( $\sim\text{pH } 8$  bis  $\sim\text{pH } 10,8$ ) dem des reinen Yttriumoxids. Daher liegt es nahe, dass das Anlösen des Yttriumoxids für die Potentialsteigerung ausschlaggebend ist. Die Auflösung des Yttriumoxids erfolgt nach folgender Reaktion:



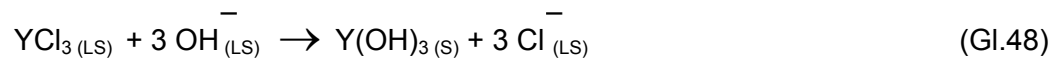
Wie in der Tabelle 5 aufgeführt, liegen im Normalfall (Stammansatz: 5 Masseprozent Feststoff, 10 Prozent des Feststoffs Sinteradditivgemisch)  $4,73 \cdot 10^{-4}$  mol Salzsäure vor. Nach Gleichung 47 ergeben sich folgende Umsätze:

Tabelle 20: Umsätze bei der Reaktion der Salzsäure mit dem Yttriumoxid in mol.

Edukte		Produkte
$\text{Y}_2\text{O}_3$	HCl	$\text{YCl}_3$
$7,9 \cdot 10^{-5}$ mol	$4,7 \cdot 10^{-4}$ mol	$1,6 \cdot 10^{-4}$ mol

In der Suspension sind  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol Yttriumoxid vorhanden. Davon werden 2 Molprozent bei der Reaktion mit Salzsäure umgesetzt, eine relativ geringe Menge. Das verbleibende Yttriumoxid als auch das Aluminiumoxid wirken als Puffer, so dass der pH-Wert der Suspension wieder Werten von pH 7 entgegen strebt. Nach Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie [Gme 1974 II, Gme 1977] findet bei gelöstem

Yttriumchloridsalz ab pH 6,78 eine Fällung statt; zunächst über basische Chloride. Die Niederschläge treten in Form von  $Y(OH)_xCl_{3-x}$  auf, nehmen aber bei schwach chlorhaltigen Lösungen Hydroxidionen im Tausch gegen Chlorionen auf. Unter der Annahme, dass die Yttriumhydroxidchloride eine ähnlich oberflächliche Ladung tragen wie reine Yttriumhydroxide, wird für die weitere Betrachtung vereinfachend die komplette Umsetzung des Yttriumtrichlorids angenommen:



Für die Gesamtreaktion ergibt sich:



Damit bilden sich doppelt so viel mol Yttriumhydroxid, wie Yttriumoxid gelöst wird. Das erklärt den starken Einfluss der Säurevorbehandlung auf das Zetapotential. Im Gmelin Handbuch der Chemie [Gme 1974 II] ist die Bildung von Yttriumhydroxid in Anwesenheit von Ionenaustauschern beschrieben. Das Aluminiumoxid kann oberflächlich als Ionenaustauscher fungieren, in dem Hydroxyl-Gruppen gegen Chlorionen ausgetauscht werden. Daher kann Yttriumhydroxid auch direkt auf der Oberfläche des Aluminiumoxids entstehen.

Während der Dispergierung in Säure liegt das Aluminiumoxid zumindest kurzzeitig weiter entfernt von seinem isoelektrischen Punkt (vergleiche Abbildung 75). Da es nun stärker geladen ist, kann es besser dispergiert werden. Aus diesem Grund lassen sich nach der Dispergierung in Säure keine Agglomerate mehr nachweisen, siehe Abbildung 44.

Bildet sich freies Yttriumhydroxid, so liegt dieses kolloidal vor. Es ist um Größenordnungen feiner als das Aluminiumoxid und sehr viel stärker positiv geladen. Wie bei Liden et al. [Lid 1991] und Hirata et al. [Hir 2003] beschrieben, wird es sich bei der Zugabe von Siliciumcarbid bevorzugt an dessen negativ geladene Partikel anlagern und deren Ladungsverhältnisse umkehren.

Wie bereits erwähnt, folgt der mit Säure behandelte Stammansatz dem Kurvenverlauf des reinen Yttriumoxids im pH-Bereich von zirka 8 bis zirka 10,8. Hier müssen sowohl das Aluminiumoxid, als auch das Siliciumcarbid vollständig mit Yttriumhydroxid belegt sein, so dass nach außen hin das System als ein Yttriumoxidsystem erscheint. Interessanterweise tritt dieser Effekt schon vor dem Erreichen des isoelektrischen Punktes des Aluminiumoxids (~pH 8,3) ein. Hier ist das Aluminiumoxid, wenn auch schwach, genauso wie das Yttriumoxid positiv geladen. Nach Shih et. al. [Shi 1996 I] besteht im Fall gleich geladener Spezies die Möglichkeit der Adsorption, falls eine

Fraktion sehr viel feiner ist als die andere. Erklärt wird dieses durch ein gesenktes Abstoßungspotential.

Bei der Betrachtung des Schlickersystems über die Zeit in Abbildung 48 ist eine langsame Alterung zu erkennen. Bei der Dispergierung des Sinteradditivs in neutralem Wasser ergibt sich ein pH-Wert von 10. Geht man davon aus, dass die Oxide zu diesem hohen pH-Wert streben, ist dieser Effekt erklärlich.

Für Stammansätze mit 10 Prozent Sinteradditivanteil ist gemäß Abbildung 49 eine sehr hohe elektrostatische Stabilisierung im Bereich pH 7 bis zirka pH 9 gegeben. Die untere Grenze ist durch die Löslichkeitsgrenze des Yttriumoxids bestimmt. Die obere Grenze ergibt sich aus dem abnehmenden Zetapotential des Yttriumoxids bzw. Yttriumhydroxids, dem das gesamte System folgt.

Um die Möglichkeiten für eine Materialoptimierung hinsichtlich der Additivmenge abzuschätzen, sind die Ladungsverhältnisse bei Abnahme des Additivgehalts bestimmt worden. Wie in der Abbildung 49 gezeigt, sinkt gemessen am Zetapotential die elektrostatische Stabilisierung des Systems mit dem Additivgehalt. Im Fall einer Sinteradditivmenge von vier Masseprozent im Feststoff konnte beim Ansetzen der Suspension eine Flokkulation bei pH 7 beobachtet werden, ähnlich wie in Abbildung 19b. Nach 24 Stunden aufgerührt, lag dieses System aber deflokkuliert vor. Der pH-Wert bewegte sich nach dieser Zeit bei 7,5. Flokkulierte Systeme befinden sich nicht im Gleichgewicht [Shi 1996 I und II]. Die Einstellung des Gleichgewichts könnte diesen Wechsel erklären. Zu bedenken ist, dass in diesen Versuchen der Säuregehalt dem Sinteradditivgehalt angepasst wurde. Im Fall der Suspension mit vier Masseprozent Sinteradditiv lag zu wenig Säure vor, um ausreichend Yttriumhydroxid zu bilden. Bei gleicher Säuremenge wie im Fall von zehn Masseprozent Sinteradditiv, ist hier ebenfalls eine hohe Stabilisierung zu erwarten.

### **6.1.3 Einfluss der Schwerkraft (Sedimentation)**

Die Hauptkomponente des Schlickersystems ist die F1200-Körnung des Siliciumcarbids mit einer mittleren Korngröße von zirka 4,3 µm, siehe Tabelle 9. Pulver dieser Größe werden nicht mehr durch Reibung und Brownsche Molekularbewegung in der Schwebelage gehalten, vergleiche auch Kapitel 3.3.1, Abbildung 16. Daher ist eine Abschätzung des Einflusses der Sedimentation nötig. Die Sinkgeschwindigkeit ist durch ein Gleichgewicht von Gewichtskraft und Stokescher Reibungskraft gegeben. Daraus kann bei bekannter Partikelgröße für eine gegebene Höhe die Sedimentationszeit berechnet werden. Es gilt nach Reed [Ree 1995]:

$$t = \frac{18 h \eta}{4r^2 (\rho_p - \rho_{fl}) g} \quad (\text{Gl.50})$$

$$\Rightarrow h = \frac{4r^2 (\rho_p - \rho_{fl}) g t}{18 \eta} \quad (\text{Gl.51})$$

$t$	= Zeit
$h$	= Höhe für Sedimentation in Zeit $t$
$\eta$	= Viskosität der Flüssigkeit
$r$	= Radius des Partikels
$\rho_p$	= Dichte des Partikels
$\rho_{fl}$	= Dichte der Flüssigkeit
$g$	= Fallbeschleunigung auf der Erde ( $\sim 9,81 \text{ m/s}^2$ )

Mit Hilfe der Gleichung 51 ist die Sedimentationshöhe für verschiedene Partikelgrößen berechnet worden. Es wurden die Partikelgrößen in der Tabelle 9 und das Peakmaximum in der Partikelgrößenverteilung für das Siliciumcarbid in Abbildung 36 herangezogen. Das Ergebnis ist in der Abbildung 76 abgebildet. Eine lineare Darstellung ist im Kapitel 6.2.1. zu finden. Es zeigt sich deutlich, dass die größeren Partikel innerhalb der Beschichtungszeiträume bis zu 5 mm absinken können. Weiterhin wird deutlich, dass mit fortdauernder Beschichtung die Partikel klassiert werden.

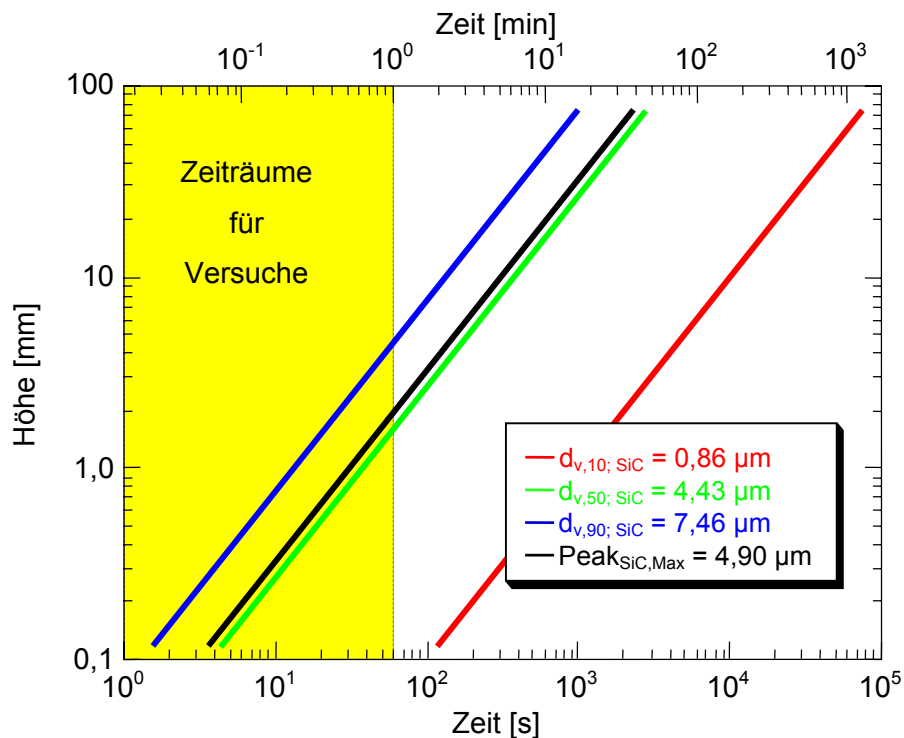


Abbildung 76: Sedimentationshöhe in Abhängigkeit der Zeit. Es wurden die Partikelgrößen des Siliciumcarbids herangezogen. Als Dichte der Partikel wurde eine Mischdichte von  $3,29 \text{ g/cm}^3$  angenommen (10 Masse% Sinteradditiv im Feststoff).

Um die Ergebnisse bei der Druckfiltration interpretieren zu können, ist eine Abschätzung nötig, inwieweit der Schichtaufbau allein über Sedimentation erfolgt. Dazu wird im folgenden ein Model hergeleitet.

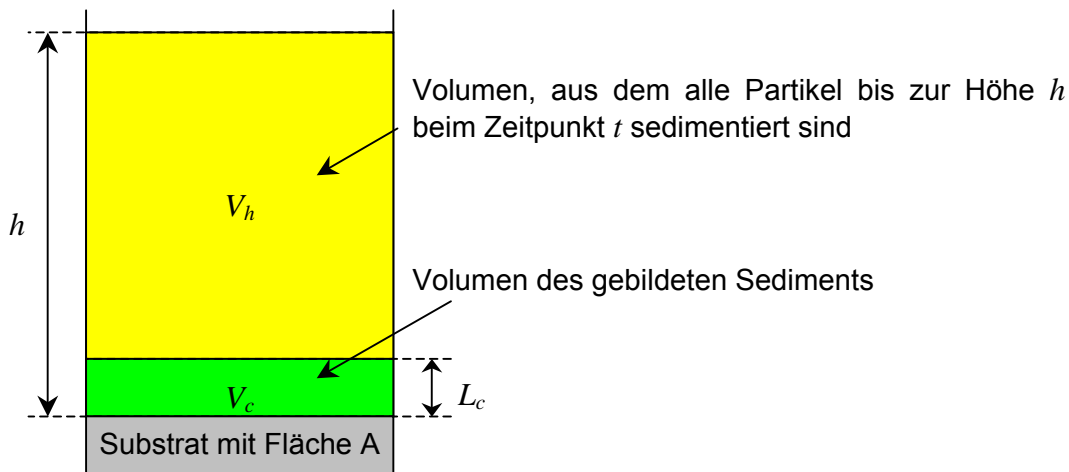


Abbildung 77: Modell zur Herleitung des Schichtdickenaufbaus bei der Sedimentation.

Betrachtet wird das Volumen  $V_h$ , aus dem bis zur Höhe  $h$  alle Partikel in der Zeit  $t$  sedimentiert sind (vergleiche Abbildung 77). Das Volumen des Sedimentes  $V_c$  wird durch die Partikel und die Porenräume gebildet. Es ergibt sich nach Gleichung 52:

$$V_c = V_p / (1 - (P_c/100)) \quad (\text{Gl.52})$$

Das Volumen der Partikel ist über die Schlickerkonzentration mit dem Volumen  $V_h$  verknüpft:

$$V_p = V_h (c_v / 100) \quad (\text{Gl.53})$$

Das Volumen  $V_h$  wird durch die geometrischen Abmaße bestimmt:

$$V_h = h A \quad (\text{Gl.54})$$

Daraus folgt für das Volumen des Sediments:

$$V_c = h A (c_v / 100) / (1 - (P_c/100)) \quad (\text{Gl.55})$$

Das Volumen des Sediments ist mit der Schichtdicke folgendermaßen verknüpft:

$$V_c = L_c A \quad (\text{Gl.56})$$

Einsetzen von Gleichung 56 in Gleichung 55 und Auflösen nach  $h$  ergibt:

$$\Rightarrow h = \frac{L_c (1 - (P_c/100))}{(c_v / 100)} \quad (\text{Gl.57})$$

$V_h$	=	Volumen, aus dem alle Partikel sedimentieren
$V_c$	=	Volumen des gebildeten Sedimentes
$V_p$	=	Volumen der Partikel
$h$	=	Höhe für Sedimentation in Zeit $t$
$t$	=	Zeit
$A$	=	Fläche des Substrats
$P_c$	=	Porosität des Sediments in Prozent
$c_v$	=	Schlickerkonzentration in Volumenprozent
$r$	=	Partikelradius
$g$	=	Fallbeschleunigung auf der Erde ( $\sim 9,81 \text{ m/s}^2$ )
$\eta$	=	Viskosität der Flüssigkeit
$\rho_p$	=	Dichte der Partikel
$\rho_{fl}$	=	Dichte der Flüssigkeit



Einsetzen von Gleichung 57 in Gleichung 51 und auflösen nach der Schichtdicke  $L_c$  ergibt:

$$L_c = \frac{4r^2 (\rho_p - \rho_{fl}) g (c_v / 100) t}{18 \eta (1 - (P_c / 100))} \quad (\text{Gl.58})$$

Mit Hilfe der Gleichung 58 lässt sich für den Druckfiltrationsschlicker ein Schichtdickenaufbau allein über die Sedimentation berechnen. Für verschiedene Porositäten ist das in der Abbildung 78 dargestellt. Als Partikelgröße wurde die mittlere Partikelgröße  $d_{v,50}$  des Siliciumcarbids herangezogen.

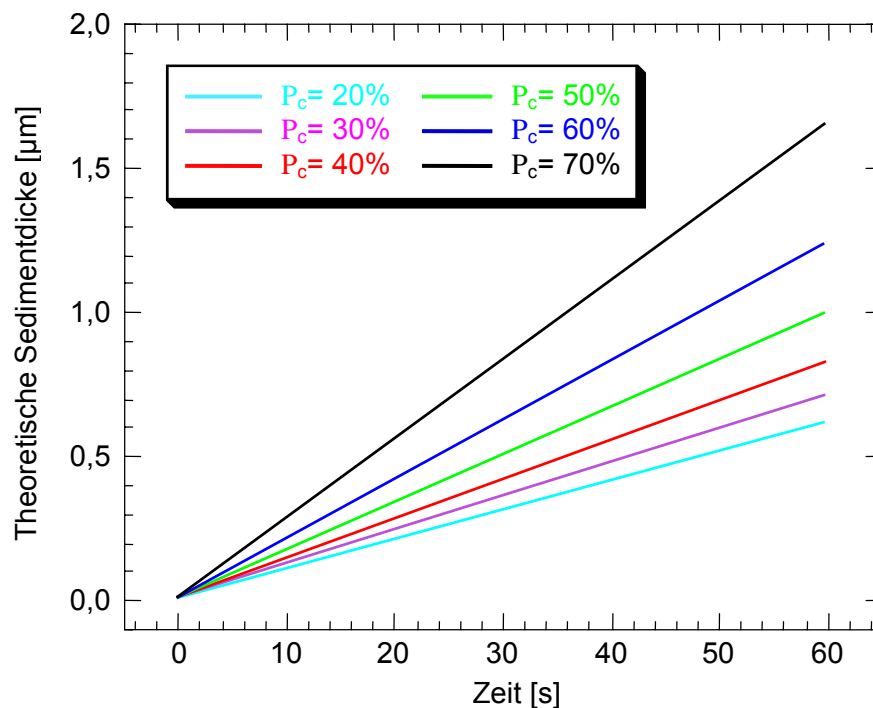


Abbildung 78: Theoretische Schichtdickenbildung allein über Sedimentation für verschiedene Porositäten. Zur Berechnung wurden folgende Konstanten angesetzt: Viskosität<sub>Wasser, 25°C</sub> = 0,894 mPas, Dichte<sub>Wasser, 25°C</sub> = 0,997 g/cm<sup>3</sup>, Dichte<sub>Partikel</sub> = 3,29 g/cm<sup>3</sup>, Partikeldurchmesser: 4,43 µm ( $d_{v,50}$ ) Schlickerkonzentration = 0,03 Vol% (=0,1 Masse%), Fallbeschleunigung  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ .

Geht man von einer mittleren Porosität von 0,5 aus, so ergibt sich nach 60s maximal eine Schichtdicke von 1 µm. Bedenkt man, dass die mittlere Partikelgröße selbst bei zirka 4 µm liegt, so entspricht dieses einem Viertel einer Monolage von Partikeln. Bei einer über Druckfiltration hergestellten Schichtdicke von beispielsweise 50 µm wäre das ein Anteil von zwei Prozent des Filterkuchens. Somit ist das Schichtdickenwachstum über Sedimentation zu vernachlässigen. Damit ist aber keine Aussage über den Einfluss der Sedimentation auf das Packungsverhalten während der Druckfiltration getroffen.

## **6.2 Membranherstellung und Charakterisierung**

Die Experimente haben gezeigt, dass die Herstellung asymmetrischer Membranen mit dem Stoffsystem LPS-SiC möglich ist (vergleiche Abbildung 54). Bei Proben, die über schlickerbasierte Methoden hergestellt wurden, konnten Membranen mit einer Stärke bis zu 50 µm rissfrei gesintert werden. Die maximal rissfrei herstellbare Membrandicke wurde nicht ermittelt. Proben aus Transfertapes hingegen zeigten ab einem Grenzwert von zirka 50 µm gesinteter Schicht Risse in der Membran.

### **6.2.1 Elektrophorese**

Die Elektrophorese als Beschichtungsmethode ist für ein LPS-SiC-System der Körnung F1200 ungeeignet. Es wurde die Methode von Clasen [Cla 1987] verfolgt, wobei das Substrat als eine Art Membran zwischen zwei Kammerhälften eingespannt ist (vergleiche Kapitel 3.2.4.1 und 4.3.2). Um einen Kontakt des Elektrolyten mit der Probe zu gewährleisten, musste der Aufbau, wie in Abbildung 26 skizziert, waagrecht erfolgen. Andernfalls hätten Gasblasen die Verbindung unterbrechen können. Damit stand das zu beschichtende Substrat senkrecht, parallel zum Vektor der Gewichtskraft. (vergleiche Abbildung 16). Das Materialsystem mit einer Siliciumcarbidkörnung von zirka 4 µm ist zu grob gewesen, um in der Suspension dauerhaft ohne Sedimentation gehalten zu werden. Da während der Beschichtung ein Rühren unterbleiben musste, konnte die Sedimentation während des Beschichtungsvorgangs einsetzen. Es gelang nur bei folgenden Parametern, eine Schicht zu erzeugen: Strom: 40 mA; Zeit: 15 s; Leitfähigkeit: 150 µS/cm; Feststoffgehalt: 5 Masseprozent; direkt kontaktierte Probe. Wie weit die Sedimentationsfront innerhalb von 15 s absinkt, zeigt die Abbildung 79 für verschiedene Partikelgrößen. Demnach sinken die Partikel während der Beschichtung maximal um einen Millimeter ab. Wie in Abbildung 80 illustriert, ist die aufgebaute Schicht nicht gleichmäßig auf dem Substrat abgeschieden worden. Die Schichtstärke nimmt am unteren Ende der Probe stark zu. Die Konzentration der Partikel in diesem Bereich kann innerhalb der Zeitspanne von 15 s nicht durch Absinken erklärt werden. Vielmehr muss der Zusammenhalt der Schicht gering gewesen sein.

Ein weiterer Einfluss ist durch das Substratmaterial selbst gegeben. Beschichtungen konnten nur hergestellt werden, wenn die Probe kontaktiert war, sie selbst also als Elektrode fungiert hat. Dieses setzt eine gute Leitfähigkeit des Substratmaterials voraus. Ihle [Ihl 2004] hat in seiner Dissertation nachgewiesen, dass die Leitfähigkeit von porösem LPS-SiC maßgeblich von der Ofenatmosphäre beeinflusst wird. Wie im Abschnitt 3.1.4.7 ausgeführt, ergibt sich ohne gezieltes Sintern mit kohlenmonoxidhaltiger Argonatmosphäre ein hochhohmiges Material mit starker

Streuung des spezifischen Widerstandes. Bei der Durchführung der Versuche lagen diese Kenntnisse noch nicht vor. Alle Substrate wurde ohne Zuhilfenahme von Kohlenmonoxid gesintert. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass das Erstellen eines Parameterfeldes an der Streuung der Leitfähigkeiten der Substrate gescheitert ist. Bei der erfolgten Beschichtung war vermutlich die Leitfähigkeit des Substrats noch ausreichend.

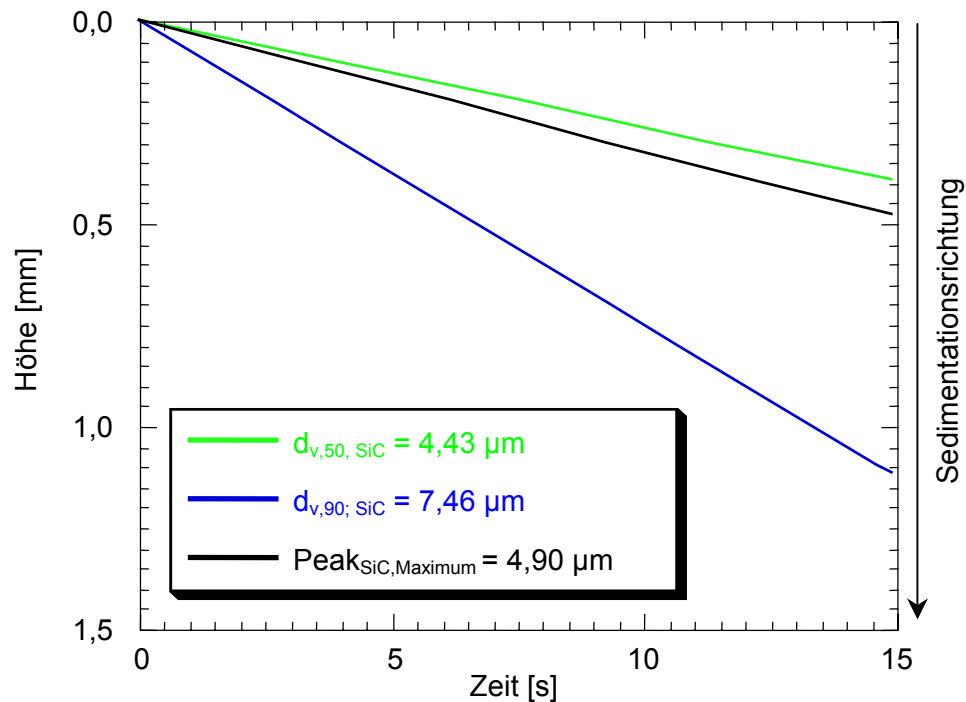


Abbildung 79: Absinken der Sedimentationsfront im Zeitraum von 15 s für verschiedene Pulverklassen. Die Darstellung erfolgt in Sedimentationsrichtung.

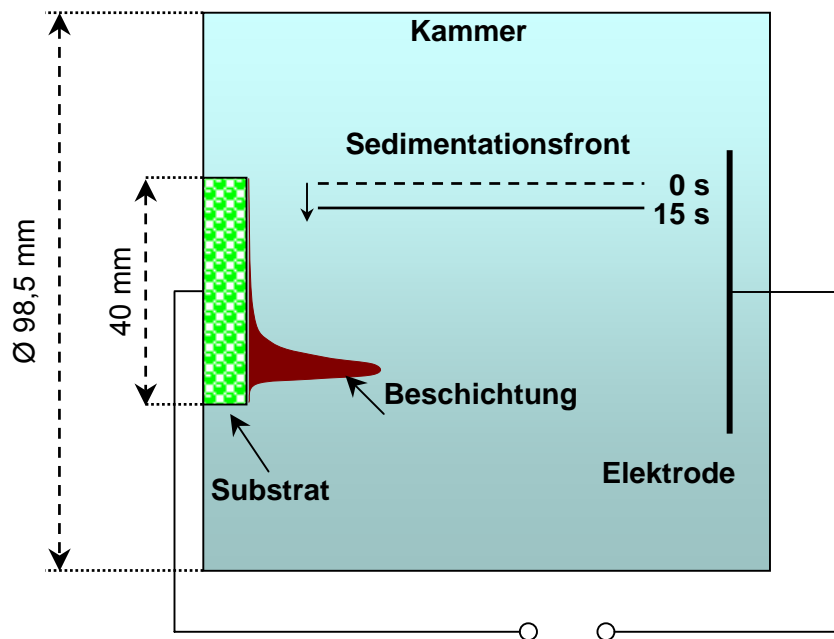


Abbildung 80: Skizze der Probenkammer für der Elektrophorese mit skizzierter, abgeschiedener Schicht.

Der schlechte Zusammenhalt der Schicht erklärt sich mit einem zu hohen Spannungsabfall über den Widerstand des Substrats. Zudem ist davon auszugehen, dass die Sedimentation das Packungsverhalten der Partikel negativ beeinflusst und den Zusammenhalt zusätzlich gemindert hat.

### **6.2.2 Tauchbeschichtung**

Auch die mittels Tauchbeschichtung durchgeführten Experimente wiesen auf Nachteile dieser Methode hin. Wie in Abbildung 61 dargestellt, ist der einzige Parameter zur Einstellung der Schichtdicke der Feststoffgehalt des Schlickers. Beim Schlickergießen ist quasi unendlich viel Porenraum in den Gipsformen vorhanden. Im Gegensatz dazu steht bei der Tauchbeschichtung nur ein begrenztes Porenvolumen in dem Substrat zur Verfügung. Sobald dieses gefüllt ist, kann kein weiterer Schichtaufbau erfolgen. Weiterhin bildeten sich viele Fehlstellen bei der Tauchbeschichtung. Beispiele sind in Abbildung 86 und Abbildung 91 im Anhang gegeben.

Beim Einsatz von organischen Hilfsmitteln wäre die Viskosität des Schlickers eine weitere Einflussmöglichkeit gewesen. Allerdings hätte das eine erneute Schlickerentwicklung nötig gemacht. Damit konnte auf die Entstehung der Membran kaum Einfluss genommen werden.

### **6.2.3 Druckfiltration**

Bei der Herleitung der Abhängigkeit der Schichtdicke von Druck und Zeit wurde die Annahme getroffen, dass die Permeabilität des Filterkuchens bestimmend ist. Dieses ist für die Kombination von F500 Substrat mit F1200 Beschichtung nicht gegeben. Die Abbildung 84 belegt das eindeutig. In der Kombination von SiC F1200 basierter Beschichtung und SiC F500 Substrat ist die Permeabilität des Trägermaterials bei der Parameterwahl für die Beschichtungen zu berücksichtigen. Erklärbar ist dieses mit den theoretischen Betrachtungen von Aksay [Aks 1984] zum spezifischen Filterwiderstand des Filterkuchens. Der spezifische Filterwiderstand ist die reziproke Größe der Permeabilität. Gemäß Abbildung 18 wird der spezifische Filterwiderstand des Filterkuchens maßgeblich von der Größe der Partikel bestimmt. Sehr feine Pulver bewirken einen sehr hohen spezifischen Filterwiderstand. Dieser nimmt exponentiell mit steigender Korngröße ab und strebt asymptotisch einem Plateauwert entgegen. Im Fall des F1200 Siliciumcarbidpulvers liegt die Korngröße bei zirka 4  $\mu\text{m}$ . Damit muss es hinsichtlich des spezifischen Filterwiderstands in der gleichen Größenordnung liegen wie das gröbere auf F500 Siliciumcarbid basierende Substratmaterial (Korngröße F500  $\sim 10\text{-}15\ \mu\text{m}$ ). Durch die sehr hohe Permeabilität kann beim Anlegen des Drucks sehr viel Schlicker gefiltert werden. Dieses erklärt die extreme Verdünnung, die notwendig

ist, um kontrolliert Beschichten zu können. Das Beispiel der Beschichtung mit Submikrometerpulver (mittlere Korngröße:  $0,75\ \mu\text{m}$ , vergleiche Abbildung 58) zeigt, dass bei gleicher Konzentration erheblich längere Beschichtungszeiten resultieren. Der spezifische Widerstand des Substrats ist von Dal und Deen in die Berechnung der Schichtdicke einbezogen worden [Dal 1958], siehe Gleichung 29, Kapitel 3.2.4.2., Seite 38. Der Schichtdickenaufbau müsste demnach einem Quadratwurzelgesetz folgen. Die Experimente zeigen jedoch ein anderes Bild. Aus der dreidimensionalen Darstellung des Parameterfeldes in Abbildung 53 ist ersichtlich, dass der Schichtaufbau nicht nach einem Quadratwurzelgesetz verläuft. Im folgenden wird das Parameterfeld mit verschiedenen Näherungen betrachtet. In der Abbildung 81 sind die Messpunkte mit einer Wurzelfunktion durch den Nullpunkt genähert worden. Deutlich ist die Abweichung der genäherten Kurven zu erkennen. Lässt man bei der Regression einen Schnittpunkt mit der Ordinatenachse ungleich Null zu, ist die Näherung an die Messwerte besser, dargestellt in der Abbildung 82. Sie entsprechen jedoch nicht der Realität, da es keine negativen Schichtdicken gibt. Diese Näherung weist darauf hin, dass die Schichten kompressibel sind. Sie decken sich mit Hinweisen von Aksay, der betont, dass das Quadratwurzelgesetz nur für stabile, nicht sedimentierende Systeme gilt [Aks 1984]. Eine physikalisch sinnvolle Näherung ergibt sich für einen linearen Ansatz. Sie wird in der Abbildung 83 für das Parameterfeld und in der Abbildung 84 für den Einfluss der Substratdicke gezeigt.

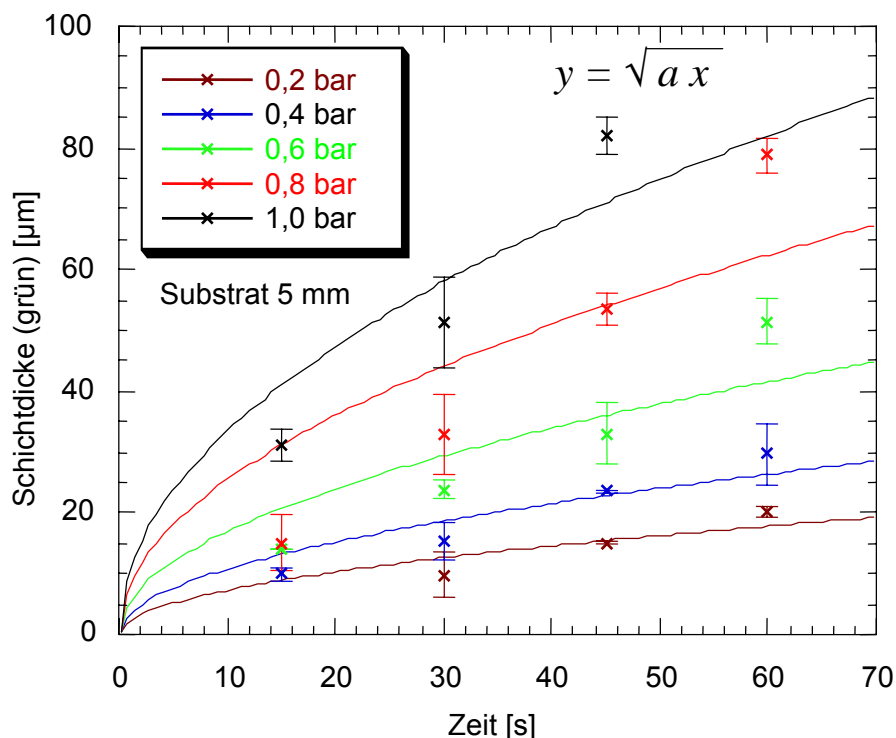


Abbildung 81: Näherung an die Messdaten des Parameterfelds mit einer Wurzelfunktion mit Nulldurchgang auf der Ordinatenachse. Die Mittelwerte und die Standardabweichungen sind dargestellt.

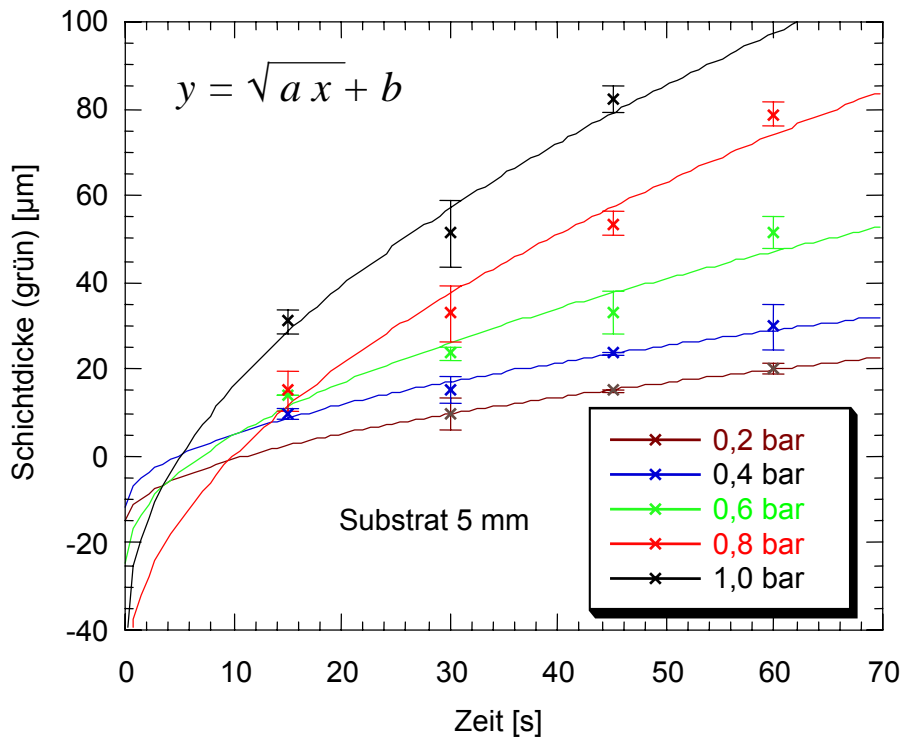


Abbildung 82: Näherung an die Messdaten des Parameterfelds mit einer Wurzelfunktion ohne Nulldurchgang auf der Ordinatenachse. Die Mittelwerte und die Standardabweichungen sind dargestellt.

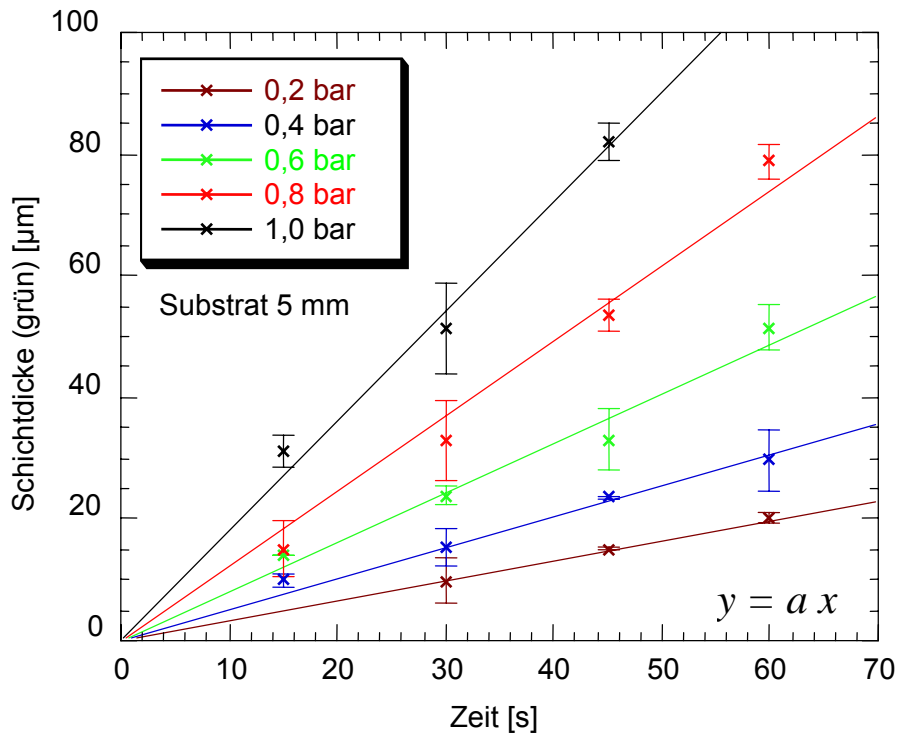


Abbildung 83: Näherung an die Messdaten des Parameterfelds mit einer linearen Funktion mit Nulldurchgang auf der Ordinatenachse. Die Mittelwerte und die Standardabweichungen sind dargestellt.

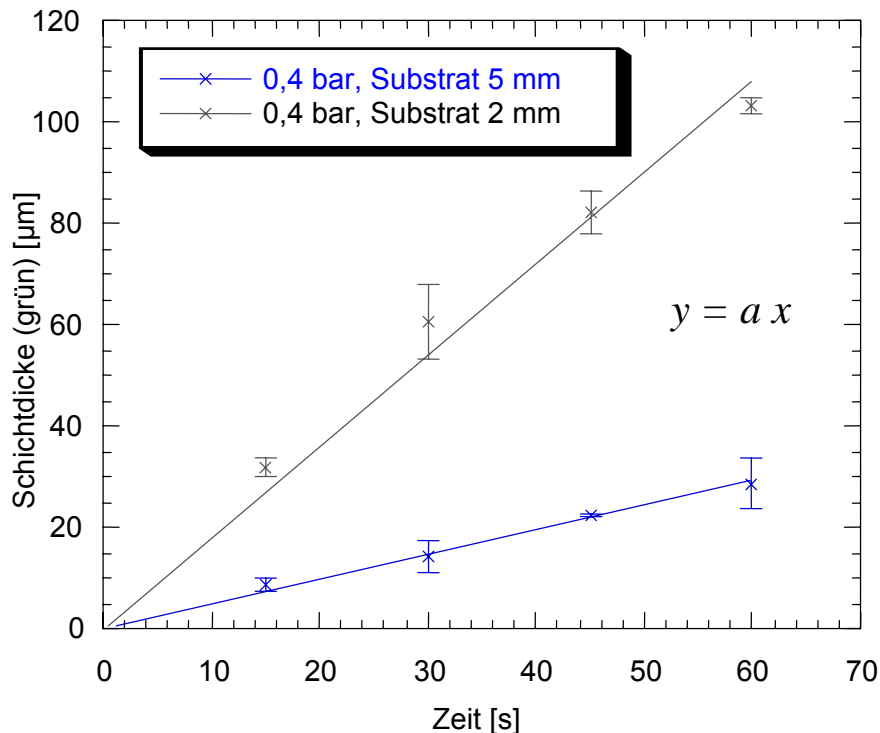


Abbildung 84: Näherung an die Messdaten des Parameterfelds mit einer linearen Funktion mit Nulldurchgang auf der Ordinatenachse. Die Mittelwerte und die Standardabweichungen sind dargestellt.

Die Tabelle 21 zeigt die berechneten Konstanten sowie die Korrelationskoeffizienten der Regressionen, die die Näherungen ergeben haben. Der lineare Ansatz zeichnet sich durch Korrelationskoeffizienten nahe eins aus.

Tabelle 21: Übersicht über die Fitparameter für alle Messdaten.

Substrat-dicke [mm]	Druck [bar]	$y = \sqrt{a x}$		$y = \sqrt{a x} + b$			$y = a x$	
		Konstante a	Korrela-tions-koeffizient R	Konstante a	Konstante b [m]	Korrela-tions-koeffizient R	Konstante a	Korrela-tions-koeffizient R
5	0,2	1,45E-10	0,93606	2,05E-11	-1,51E-5	0,99853	3,35E-07	0,9999
5	0,4	1,16E-11	0,96719	2,73E-11	-1,15E-5	0,98762	5,12E-07	0,9960
5	0,6	2,88E-11	0,93686	8,54E-11	-2,44E-5	0,96513	8,15E-07	0,9921
5	0,8	6,49E-11	0,91188	2,62E-10	-5,13E-5	0,98449	1,24E-06	0,9950
5	1,0	1,12E-10	0,96211	3,15E-10	-4,02E-5	0,98125	1,81E-06	0,9968
2	0,4	1,45E-10	0,97372	3,33E-10	-3,92E-5	0,99959	1,80E-06	0,9952

Bei der Herleitung der Beschreibung des Schichtaufbaus (vgl. Kapitel 3.2.4.2.) wurde davon ausgegangen, dass die Permeabilität bzw. der Filterwiderstand des Substrats nicht bestimmend sind. Im betrachteten System Schicht SiC F1200 / Substrat SiC F500 ist dieses jedoch nicht zutreffend. Der Ansatz von Dal und Deen, der den Einfluss des Substrats berücksichtigt, gibt keinen linearen Zusammenhang wie beobachtet

wieder [Dal 1958]. Als alternativer Ansatz wird die Gleichung 25 auf Seite 38 um einen Term für das Substrat erweitert. Es ergibt sich die Gleichung 59. An Stelle der Permeabilität  $K_p$  wurde der spezifische Widerstand  $\alpha_c (= 1/K_p)$  eingesetzt.

$$\frac{dt}{dL_c} = \frac{\eta [(L_c \alpha_c) + (L_m \alpha_m)]}{J \Delta p} \quad (\text{Gl.59})$$

$t$	= Zeit
$L_c$	= Dicke des Filterkuchens
$L_m$	= Dicke des Substrats
$\alpha_c$	= Spezifischer Widerstand des Filterkuchens
$\alpha_m$	= Spezifischer Widerstand des Substrats
$\eta$	= Viskosität der Flüssigkeit
$J$	= Verhältnis Volumina Filterkuchen/Filtrat
$\Delta p$	= Differenzdruck
$R_m$	= Filterwiderstand des Substrats
$a$	= Regressionskonstante

Integration ergibt:

$$t = \frac{\eta}{J \Delta p} \left( \frac{L_c^2 \alpha_c}{2} + L_m \alpha_m L_c \right) \quad (\text{Gl.60})$$

Nach den Untersuchungen von Aksay ist der Unterschied im spezifischen Widerstand für Partikel größer 2  $\mu\text{m}$  sehr gering [Aks 1984]. Entsprechend müssen die spezifischen Widerstände von Beschichtung und Substrat ähnlich sein. Die Dicke des Substrates liegt um zirka zwei Größenordnungen höher als die der Beschichtung. Aus diesen Gründen ist der quadratische Term kleiner als der lineare Term und kann somit vernachlässigt werden. Aufgelöst nach der Schichtdicke  $L_c$  ergibt sich:

$$L_c = \frac{J \Delta p t}{\eta \alpha_m L_m} = \frac{J \Delta p t}{\eta R_m} \quad (\text{Gl.61})$$

Wobei  $R_m = \alpha_m L_m$  den Filterwiderstand des Substrates darstellt. Die Konstante  $a$  der linearen Regression ist demnach folgendermaßen mit den Größen verknüpft:

$$a = \frac{J \Delta p}{\eta R_m} \quad (\text{Gl.62})$$

Nach der Größe  $J$  aufgelöst ergibt sich:

$$J = \frac{a \eta R_m}{\Delta p} \quad (\text{Gl.63})$$

In der Tabelle 22 ist die Größe  $J$  für die verschiedenen Drücke und Substratdicken wiedergegeben. Zur Berechnung des Filterwiderstandes ist für das Substrat ein spezifischer Widerstand von  $\alpha_m = 1,00\text{E}+13 \text{ m}^{-2}$  herangezogen worden. Dieser ergab sich als typischer Wert aus den Permeabilitätsmessungen an der TU Freiberg, vergleiche Tabelle 30.



Tabelle 22: Berechnung der Größe  $J$  aus den Fitparametern. Als Grundlagen dienten: Spezifischer Widerstand des Substrats  $\alpha_m = 1,00\text{E}+13 \text{ m}^{-2}$  zur Berechnung des Filterwiderstands  $R_m$ , Viskosität des Wassers  $\eta_{\text{Wasser}, 25^\circ\text{C}} = 8,94\text{E}-04 \text{ Pa s}$ .

Druck [bar]	Substratdicke [mm]	Filterwiderstand $R_m$ [ $\text{m}^{-1}$ ]	Verhältnis Volumina Filterkuchen/Filtrat $J$
0,2	5	5,00E+10	7,48E-04
0,4	5	5,00E+10	5,72E-04
0,6	5	5,00E+10	6,07E-04
0,8	5	5,00E+10	6,91E-04
1,0	5	5,00E+10	8,10E-04
0,4	2	2,00E+10	8,06E-04
Mittelwert:			$7,05 \pm 1,00\text{E}-04$
Relativer Fehler:			14,2 %

Der Mittelwert der Größe  $J$  weist einen relativen Fehler von 14,2 Prozent auf. Dieser Wert ist relativ hoch. Allerdings wurden die Experimente von vielen Faktoren beeinflusst. In der Regel erwiesen sich die Schichtdicken bei der Druckfiltration aufgrund der automatisierten Drucksteuerung als gut reproduzierbar, wenn sie kurz nacheinander hergestellt wurden. Es treten aber wie in der Tabelle 13 ersichtlich vereinzelt größere Schwankungen auf. Sie lassen sich durch mehrere Effekte erklären. Zur Durchführung der Experimente waren mehrere Schlickeransätze nötig. Aufgrund der extremen Verdünnung unterliegt der Feststoffgehalt einer Toleranz von  $\pm 0,01$  Masseprozent, d.h. einer Schwankung von  $\pm 10$  Prozent des Messwertes. Mit jedem neuen Ansatz ergibt sich daher ein anderes Schichtdickenniveau. Weiterhin wurden die Versuche über einen längeren Zeitraum verteilt durchgeführt. Der Raum, in dem die Versuche stattfanden, war nicht klimatisiert. Die Schwankung der Temperatur wirkt sich auf die Viskosität aus. Wasser ändert seine Viskosität um zirka zehn Prozent bei einer Temperaturänderung von fünf Grad Celsius. Auch das Substratmaterial unterliegt Schwankungen in der Permeabilität, wie die Messungen in Freiberg gezeigt haben. Dieses ist möglicherweise bedingt durch Schwankungen im Pressdruck bei der Formgebung oder durch den Temperaturgradienten im Ofen. Insofern ist der Fehler von  $J$  (Verhältnis von Volumen der Schicht zum Volumen des Filtrats) erklärlich. Der lineare Ansatz liefert bei bekannter Permeabilität und Dicke des Substrats eine Basis für die Einstellung der Parameter.

Die anfangs eingeführte Konstante  $C_{DF}$  hat keine Allgemeingültigkeit in dem betrachteten System, da sie auf einem Modell beruht, dass das Verhalten nicht

adäquat widerspiegelt. Mit ihrer Hilfe konnte jedoch im Vorfeld die nötige Schlickerkonzentration ermittelt werden.

Der Aufnahme einer Bruchfläche einer gesinterten Membran nach zu urteilen, dringt die feinere Körnung nicht tief in das Substrat ein, vergleiche Abbildung 54. Die Permeabilität wird daher kaum durch den Übergang beeinträchtigt [Lin 1997 II]. Sehr positiv zu bewerten ist, dass die Schichten im untersuchten Schichtdickenbereich (grün bis zirka 80  $\mu\text{m}$ , gesintert bis zirka 50  $\mu\text{m}$ ) trotz der hohen Schwindung von 30 bis 40 Prozent rissfrei sind. Dabei besteht die Tendenz, dass die Schwindung mit zunehmendem Druck geringer ausfällt. Die Verdichtung der Schicht muss daher im betrachteten Bereich mit steigendem Druck zunehmen.

Die Druckfiltration ist sehr gut geeignet, großflächige, gekrümmte Strukturen zu beschichten, wie das Beispiel einer Kalotte für die Schmelzlevitation in Abbildung 59 zeigt. Die Beschichtung dient hier dazu, die Rauigkeit (vergleiche Kapitel 5.3.1) des grobporösen LPS-SiC zu mindern, um dadurch einer Schmelze weniger potentielle Kontaktpunkte zu bieten. Die Beschichtung, nur in einem Arbeitsgang aufgebracht, erweist sich als sehr gleichmäßig.

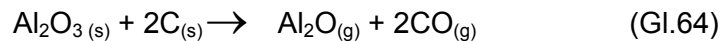
#### **6.2.4 Transfertapes**

Ein Nachteil der Transfertapes, wie auch der Tauchbeschichtung, ist die nötige Oxidation des Trägermaterials. Nur so konnten die Schichten anhaften. Ohne die Oxidation war die Haftung auf dem Schutzfilm größer als auf der Keramik. Durch die Poren bietet die Keramik weniger Klebefläche, so dass an den verbleibenden Haftpunkten eine sehr große Klebkraft erforderlich ist.

Gemäß der thermischen Analyse entbindert das Klebesystem hauptsächlich im Temperaturbereich von 400°C, unabhängig von der Atmosphäre. Unter Luft zersetzen sich die Transfertapes mit starken exothermen Reaktionen. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass die Klebmassen in Transfertapes auf eine hohe Klebkraft, aber nicht für die Entbinderung optimiert sind. Hierfür wird ein möglichst breites Temperaturintervall mit kontrollierter Gasentwicklung angestrebt, um Schädigungen des Formkörpers zu vermeiden. Grünkörper auf Siliciumcarbidgebasis werden normalerweise unter Schutzgas oder Vakuum pyrolysiert, um eine starke Oxidation des Siliciumcarbids zu vermeiden. Die Pyrolyse der Transfertapes unter Argon führt jedoch zu einem sehr hohen Restkohlenstoffgehalt. Dieser liegt mehr als 30-fach über dem der unter Luft ausgebrannten Tapes (vergleiche Tabelle 15), wodurch die Festigkeit der Membranschicht sehr gering ist und die Beschichtung von Hand abgerieben werden kann. Bei der Entbinderung unter Luft setzt die Oxidation des Siliciumcarbids ab zirka 550°C ein. Ein Anstieg des Sauerstoffgehalts durch die Entbinderung unter Luft bis

600°C ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht messbar. Insgesamt ist der Ausbrand unter Luft als unkritisch zu betrachten. Grundsätzlich ist jedoch ein zweistufiger Ausbrand- und Sinterprozess unumgänglich, da sonst der Restkohlenstoffgehalt zu groß ist.

Die Art der Entbinderung übt auch Einfluss auf das Schwindungsverhalten aus. In dem höher gefüllten System fällt auf, dass die Gesamtschwindung bei den oxidierten Proben höher liegt, als bei den unter Argon entbinderten Tapes. Die Arbeiten von Ihle et al. [Ihl 2005 I-III] helfen, diesen Effekt zu interpretieren. Die Sinterung der Membranen erfolgte ohne definierte Einstellung des Kohlenmonoxid-Partialdrucks. In diesem Fall kann der freie Kohlenstoff mit dem Aluminiumoxid reagieren und es so dem System entziehen, entsprechend Gleichung 64.



Durch diesen Eingriff in die Zusammensetzung des Sinteradditivs wird die Verdichtung behindert. Unterschiede ergeben sich auch durch den Füllgrad. Das geringer gefüllte System mit dem Verhältnis 60/40 weist insgesamt stärkere Schwankungen in den Messungen auf. Auch zeigt das geringer gefüllte System erwartungsgemäß eine erhöhte Entbinderschwindung.

Die erzeugten Membranen unterscheiden sich morphologisch nicht von denen anderer Methoden. Allerdings zeigen sich nach der Sinterung Membranschichten ab zirka 50 µm Risse in der Oberfläche, die bei den anderen Methoden nicht zu sehen waren. Im Gegensatz zu den schlickerbasierten Methoden erfährt die Beschichtung vor der Sinterschwindung zusätzlich die Entbinderschwindung. Die Transfertapes weisen eine Art Überbrückungsmechanismus auf. Das Beispiel in Abbildung 65 zeigt, dass größere Hohlräume des Substrates nicht abgeformt werden. Die Schicht ist an den Kontaktpunkten fixiert, während sie über den Hohlräumen schwinden kann. Beides zusammen erhöht die Spannung in der Membran während des Sinterns und limitiert die maximale Membranstärke auf Werte unterhalb von 50 µm.

### 6.2.5 Methodenvergleich

Die Beurteilung der Membranen erfolgt auf Basis der Mikroskopie, der Laserperthometer-, der Kapillarfluss- und der Rauigkeitsmessungen. Unterschiede zwischen den Beschichtungsmethoden hinsichtlich der Permeabilität konnten nicht bestimmt werden. Die im Verhältnis zum Substrat sehr dünne Beschichtung im Bereich von 30 µm konnte innerhalb der Schwankungen der Substrate nicht aufgelöst werden (vergleiche auch Kapitel 6.2.3). Auch hier greift der von Aksay [Aks 1984]

beschriebene Effekt, dass für Körnungen im Mikrometermaßstab die Unterschiede in der Permeabilität gering ausfallen (vergleiche Abbildung 18).

Die Bestimmung der Porositäten mittels Quecksilberporosimetrie scheiterte an der vergleichsweise dünnen Membranschicht. Die Verteilungsdichten der Poren von LPS-SiC F500 und LPS-SiC F1200 überlappen sich. Obwohl das Trägermaterial durch Schleifen abgetragen wurde, reicht die Auflösung nicht aus, um zwischen den Membranbeschichtungen zu unterscheiden.

Die Porosität von Membranen ist für die Filtertechnik ein wichtiger Faktor. Entscheidend sind neben einer engen Porenverteilung auch die Fehler in einer Membran, welche die Trenngrenze bestimmen. Die maximale Porengröße ist ein Maß für den Fehler in der Beschichtung. Das Porometer ist ein sehr geeignetes Werkzeug, Membranen zu charakterisieren, da die Messung mit flüssigen Medien dem Anwendungsfall nahe kommt. Es wird immer nur die engste Stelle im Porenkanal erfasst. Wie im Kapitel 4.5 ausgeführt, basiert das Porometer auf der Verdrängung von Flüssigkeiten und der Detektion von Gasströmen aus porösen Medien. Dadurch besteht eine Abhängigkeit der Messergebnisse von der Dicke des zu untersuchenden Materials. Einerseits ist die Flüssigkeitssäule, die verdrängt werden muss um so höher, je dicker die Probe ist. Andererseits ist auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein Porenkanal verengt wird, mit zunehmender Dicke größer. Deshalb wurde beim Vergleich der Membranen darauf geachtet, mit möglichst gleichen Membrandicken zu arbeiten. Bei den schlickerbasierten Methoden lagen die Schichtdicken der Proben im Bereich von 30 bis 40  $\mu\text{m}$ . Bei den Transfertapes war diese Möglichkeit der Schichtdickeneinstellung nicht gegeben. Bei Ihnen waren die Schichtstärken unterhalb von 50  $\mu\text{m}$ . Es wurde darauf geachtet, nur rissfreie Proben zu charakterisieren. Von den schlickerbasierten Methoden zeigt die Druckfiltration die besten Resultate. Sie weist bei der mittleren Porengröße die kleinsten Werte, abgestuft nach dem Druck bei der Herstellung, auf. Die Poren sind bei der Tauchbeschichtung deutlich gröber. Die Transfertapes zeigen die feinsten mittleren Porendurchmesser. Dieser Effekt ist auf die erhöhte Schichtdicke zurückzuführen. Untereinander verglichen, liefert das höher gefüllte System die feineren Poren. In der Porometermessung weisen Membranen aus der Tauchbeschichtung die größten Fehler auf, gefolgt von den druckfiltrierten Schichten. Dass hier die Transfertapes die geringeren Werte aufweisen, ist wiederum ein Schichtdickeneffekt. Zu beachten bleibt, dass Membranen aus Transfertapes ab zirka 50  $\mu\text{m}$  reißen, was weder bei Membranen aus der Druckfiltration noch aus der Tauchbeschichtung beobachtet werden konnte.

Die Rauhtiefe stellt ein wichtiges Kriterium für die Güte einer Membran dar. Ist eine Filtermembran sehr rau, ist das Rückspülen und die Reinigung erschwert, ein Fouling

(Verblocken der Membran) kann schneller erfolgen. Auch für zusätzliche, folgende Beschichtungen ist die Rauigkeit von Belang. Je feiner die folgenden Schichten hinsichtlich Körnung und Dicke sind, desto stärker werden die Rauigkeiten mit abgebildet. Zudem bilden Rauigkeiten des Substrats potentielle Fehlstellen in der Deckschicht. Auch ist die Rauigkeit ein Maß für die Anordnung der Partikel in der Membran. Eine hohe Rauigkeit impliziert eine unregelmäßige Packung. Im Vergleich liefern Membranen, die mittels Druckfiltration hergestellt wurden, die geringsten Rauhtiefen. Ein Unterschied zwischen den Druckstufen ist hier nicht zu erkennen. Insgesamt betrachtet, liefert die Druckfiltration die homogenen Membranen bezüglich Porengröße und Rauhtiefe.

In den REM-Aufnahmen der Membranen aller Beschichtungsmethoden deuteten sich Inselstrukturen an, siehe Abbildung 88 bis 94 im Anhang. Sie könnten ein Hinweis darauf sein, dass die Sinterparameter optimiert werden müssen. Eine Anpassung des Sinterregimes erfolgte in dieser Arbeit nicht. Die Inselstrukturen können nach Jansen et al. [Jan 1995] im Fall der schlickerbasierten Methoden auch Indiz für eine ausgeprägte Wechselwirkung der Filtrationskraft mit den Abstoßungskräften der Partikel sein.

Generell ist für eine gute Qualität von keramischen Komponenten ein homogener Grünkörper entscheidend. Dieses trifft auch für die Herstellung von Membranen zu. Der Vergleich der Verfahren hat dieses deutlich gezeigt. Die Tauchbeschichtung bietet nur über den Feststoffgehalt und die Viskosität Möglichkeiten, auf die Schichtbildung Einfluss zu nehmen. Da in dieser Arbeit zwecks besserer Vergleichbarkeit auf den Einsatz von organischen Hilfsstoffen im Schlicker verzichtet wurde, blieb einzig der Feststoffgehalt zur Schichtdickenkontrolle. Der Druck wird durch die Kapillaren des Substrats vorgegeben. Die Tauchbeschichtung erwies sich in dieser Arbeit als die schlechteste Methode zur Herstellung homogener Membranen. Die über das Tauchen hergestellten Schichten zeigen die größten Fehler und die größte mittlere Porengröße. Daraus lässt sich auf eine weniger dichte Packung schließen. Die Tauchbeschichtung zeigt unter den beiden schlickerbasierten Methoden auch die größere Rauigkeit.

Die Druckfiltration hingegen bietet die Möglichkeit, auf die Packung der Partikel Einfluss zu nehmen. Sie liefert deutlich feinere Poren und eine geringere Rauigkeit als die Tauchbeschichtung. Je höher der Druck innerhalb des Parameterfeldes ist, unter dem die Membran abgeschieden wird, desto feiner ist die generierte Porosität und desto geringer ist die Rauigkeit. Diese Druckabhängigkeit ist durch eine Kompressibilität der Schichten bedingt. Durch die relativ grobe Körnung des Siliciumcarbids neigt das Schlickersystem zur Sedimentation. Der Schichtaufbau wird durch die Sedimentation indirekt beeinflusst. Direkt trägt sie kaum zur Schichtdicke bei,

aber sie bewirkt eine losere Packung der Partikel. Unterschiedlicher Druck führt zu unterschiedlich ausgeprägter Verdichtung. Die mit steigendem Druck abnehmende Sinterschwindung bestärkt diese Schlussfolgerung. Allerdings steht sie scheinbar im Widerspruch zu den Ergebnissen von Hong [Hon 1997], der Simulationen zur Druckfiltration durchgeführt hat. Die Simulationen basierten auf den Wechselwirkungen der Partikel untereinander. Seinen Ergebnissen zufolge entstehen mehr Packungsfehler, je größer die Filtrationsrate ist. Jedem Partikel steht um so mehr Zeit zur Verfügung, die energetisch günstigste Position zu finden, je kleiner die Rate ist. Dieses kann als Erklärung dienen, um die Unterschiede zwischen der Tauchbeschichtung und der Druckfiltration zu interpretieren, denn die Filtrationsraten unterschieden sich erheblich, siehe Tabelle 23. Das Modell erklärt nicht die Unterschiede, die sich durch die Parameterwahl bei der Druckfiltration einstellen lassen. Allerdings bewegte sich Hong in seinen Betrachtungen bei Abscheideraten von 1 bis 6 mm/s.

Tabelle 23: Abscheideraten der schlickerbasierten Methoden für 5 mm dicke Substrate. Im Fall der Tauchbeschichtung wurde mit Hilfe der Washburn-Beziehung (vergleiche Gleichung 36) der Kapillardruck berechnet ( $\sigma_{\text{Wasser}}: \sim 0,07 \text{ N/m}$ ,  $\theta_{\text{Wasser-Glas}}: \sim 0^\circ$ ,  $r_{\text{Kapillare Substrat 5mm}}: 0.605 \mu\text{m}$  aus Tabelle 18). Die Abscheiderate ( $= L_c/t$ ) ergibt sich durch Umstellen und Einsetzen in Gleichung 61. Die Größe  $J$  wurde für die Tauchbeschichtung über einen Dreisatz von Schlickerkonzentration und Feststoffgehalt abgeschätzt.

Parameter	Tauchbeschichtung	Druckfiltration	Druckfiltration
Druck [bar]	(Kapillardruck) 2,3	0,8	0,4
Schlickerkonzentration [Ma-%]	2,5	0,1	0,1
Verhältnis Volumina Filterkuchen/Filtrat $J$	1,76E-02*	7,05E-04	7,05E-04
Abscheiderate [mm/s]	9,08*10 <sup>-2</sup>	1,26*10 <sup>-3</sup>	0,63*10 <sup>-4</sup>

\* Abgeschätzt über einen Dreisatz von Schlickerkonzentration und Feststoffgehalt

Ein sehr viel feineres Modell stellten Jansen et al. auf [Jan 1995]. Es betrachtet die Herstellung von mesoporösen keramischen Membranen über die Filtration von Sol-Partikeln. Die Partikel bewegen sich dabei in der Größenordnung von 50 bis 100 nm, die Substrate werden mit Poren im Maßstab von 500 nm angenommen. In diesen Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Wechselwirkung von Filtrationskraft, Abstoßungskräften der Partikel untereinander und der Brownschen Molekularbewegung eine wichtige Rolle spielen. Sie bestimmen, ob die Membranen netzartig, säulenartig oder isotrop ausgebildet sind. Ist die Filtrationskraft sehr hoch, im Fall von Jansen et al. bei einer Filtrationsrate von zirka 1,4 mm/s, werden die Abstoßungskräfte überwunden. Die für die Anordnung einflussreichen Faktoren Brownsche Molekularbewegung oder Osmotischer Druck können nicht mehr wirksam werden. Es entstehen Netz- oder Inselstrukturen. Auch wenn in dieser Arbeit ein relativ grobes Partikelsystem betrachtet wurde, gibt die Betrachtung von Jansen et al. ebenfalls Hinweise darauf, dass zu hohe Abscheideraten schlechtere Resultate

verursachen. Damit sind die Effekte der Druckabhängigkeit im gröberen LPS-SiC System bei der Druckfiltration jedoch nicht erklärt. Denkbar ist, dass ein Optimum bei dem Zusammenspiel von Abstoßungskräften, Filterkraft und Brownscher Molekularbewegung existiert. Ist die Filtrationskraft gering, können die Abstoßungskräfte nicht überwunden werden. Ist die Kraft sehr groß, können sich die Partikel im Wechselspiel der Kräfte nicht optimal anordnen, so dass keine ideale Packung erreicht wird. Allem Anschein nach bewegt sich das betrachtete LPS-SiC Stoffsystem bei der Druckfiltration im Bereich dieses Optimums.

Die Schichten aus Transfertapes sind rauher als die der anderen Methoden. Zudem sind sie rissanfällig. Das Pulver wird in eine viskose Klebmasse eingearbeitet und fixiert. Während der Entbinderung ordnen sich die Partikel zufällig an. Sie liegen nicht geordnet vor. Im Gegensatz dazu lagern sich bei schlickerbasierten Methoden die Partikel schichtweise an und können sich ausrichten. Sie liegen homogener verteilt vor. Vergleicht man die über Grünfolien und mittels Tauchbeschichtung hergestellten Membranen, zeigten sich aber auch Vorteile bei der Folientechnik [Lin 1997 II]. Daher ist für die Transfertapemethode noch Optimierungspotential zu erwarten.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Mit dieser Arbeit wurde der Grundstein dafür gelegt, Siliciumcarbid-Keramiken als Filtermaterial zu qualifizieren. Erstmals ist der Nachweis gelungen, dass mit dem Stoffsystem LPS-SiC gezielt asymmetrische Strukturen generiert werden können. Obwohl während der Sinterung das LPS-SiC System schwindet, können rissfreie Schichten für die untersuchte Kombination Substrat F500/ Membran F1200 hergestellt werden. Anhand der Untersuchungsergebnisse konnte dieses für Membranstärken bis zu 50 µm nachgewiesen werden. Die maximale Schichtdicke für rissfreie Membranen ist noch zu ermitteln.

Zur Herstellung der Membranen wurden schlickerbasierte Methoden und eine Folientechnik untersucht. Voraussetzung für die schlickerbasierten Methoden war die Entwicklung eines geeigneten Schlickers. Mit dieser Arbeit ist gezeigt worden, dass die Herstellung eines wasserbasierten Dreistoffsystems mit einfachen, kommerziellen Rohstoffen ohne organische Zusätze möglich ist. Als Stabilisierungsmechanismus ist das Entstehen von Yttriumhydroxid durch Säurezugabe wahrscheinlich.

Das Schlickersystem ermöglicht grundsätzlich eine große Bandbreite im Gehalt des Sinteradditivs. Er kann zwischen vier und zehn Prozent des Feststoffgehalts variieren. Hier besteht noch Bedarf, die optimale Materialzusammensetzung hinsichtlich der Korrosions- und Abrasionsfestigkeit zu finden. In diesem Zusammenhang sollte auch eine Anpassung des Sinterregimes erfolgen.

Zur kontrollierten Herstellung asymmetrischer Strukturen wurde mit der Druckfiltration ein bestehendes Verfahren adaptiert. Die Entwicklung schloss auch die Planung und den Aufbau einer geeigneten Beschichtungsapparatur ein. Von allen Methoden stellt die Druckfiltration hinsichtlich der Fehlerfreiheit der Membranen das beste Verfahren dar. Die Versuche mit elektrophoretischer Abscheidung erbrachten keine verwendbaren Resultate, wahrscheinlich durch eine undefinierte elektrische Leitfähigkeit der Substrate bedingt. Mit der Tauchbeschichtung konnten Membranen erzeugt werden, die hinsichtlich der Fehlerfreiheit nicht an die Qualität druckfiltrierter Membranen heranreichen. Der Vorteil der Druckfiltration ist, dass im Gegensatz zur Tauchbeschichtung über die Variation des Drucks Einfluss auf die Eigenschaften der Membranen genommen werden kann. Die erzeugten Membranen weisen eine hohe Qualität auf. Eine weitere Optimierung der Druckbeschichtungsparameter könnte die Qualität der Membranen weiter steigern. Dazu wären Simulationen basierend auf den Arbeiten von Jansen et al. [Jan 1995] sinnvoll.



Mit der Anwendung von Klebetechniken wurde ein neues Verfahren mit großem Potential entwickelt, welches für die Flachmembranherstellung attraktiv sein kann. In diesem Bereich ist noch weitere Entwicklungsarbeit nötig, um das System zu optimieren. Als Neuentwicklung lagen wenig Erfahrungen in der Aufbereitung der Transfertapes vor. Ein angepasster Prozess könnte eine homogenere Verteilung des Pulvers in den Transfertapes bewirken. Für die Transfertapes wäre zudem die Weiterentwicklung eines Klebesystems mit höherer Klebekraft wünschenswert.

## 8 Literatur

- Acc 1995      AccoustoSizer User's Manual, Matec Applied Sciences, 1995
- Ach 1892      E.G. Acheson, GB Pat. 17911
- Ach 1893      E.G. Acheson, US Pat. 492767
- Ach 1894      E.G. Acheson, DE Pat. 76629
- Ach 1896      E.G. Acheson, DE Pat. 85195
- Adc 1957      D.S.Adcock, I.C.McDowell, Mechanism of Filterpressing and Slip Casting, J.Am.Ceram.Soc. 40 (1957), 355-362
- Adl 1997      J.Adler, M.Teichgräber, T.Klose, H.Stöver, DE 19727115A1: Poröse Siliciumcarbidkeramik und Verfahren zu ihrer Herstellung
- Agr 2000      C.Agrafiotis, A.Tsetsekou, The Effect of Processing Parameters on the Properties of  $\gamma$ -Alumina Washcoats Deposited on Ceramic Honeycombs, J.Mater.Sci. 35 (2000), 951-960
- Aks 1984      I.A.Aksay, C.H.Schilling, Mechanics of Colloidal Filtration, Advances in Ceramics; Vol.9, Forming of Ceramics, ed J. A. Mangles, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984, 85-93,
- Ala 1990      J.-A.Alary, F.Gugliermotte, J.-P.Isnard, Patent-Nr.: EP 388330A1: Process for Producing a Semi-Permeable Membrane on a Porous Conductive Support by Electrophoresis, 1990
- Alv 1997      M.A.Alvin, Performance and Stability of Porous Ceramic Candle Filters During PFBC Operation, Materials at High Temperatures, 14 (1997), 355-364
- Alt 1996      J.Altmann, J.Adler, T.Klose, S.Hamisch, Medienbeständige Ultra- und Mikrofiltrationsmenbranen aus Nichtoxidkeramik, Abschlussbericht SMWK-Projekt 4-7541.83
- And 1969      J.M.Andrews, A.H.Collins, D.C.Cornish, J.Dracass, The Forming of Ceramic Bodies by Electrophoretic Deposition, Proc.Brit.Ceram.Soc., Fabrication Science 2 No12, (1969), 211-229
- And 1989      G.Andrees, H.Hauptmann, Patent-Nr. EP 314142 A, Porous Sintered Silicon Carbide Article Manufacturing from Atomized Suspension of Silicon Carbide in Binder Solution
- Aug 1999      S.Augustin, P.Bolduan, Sieger nach Punkten, Pharma+Food, [5] (1999), 54-57
- Aze 1997      O.Azema, M.Bougoin, US-Patent: 5610110: Sintered Silicon Carbide Shaped Articles and Mechanical Packings Comprised Thereof
- Ber 1824      J.J. Berzelius, Am.Phys.Chem. 1 (1824), 169-230
- Bha 1991      R.R.Bhave, Inorganic Membranes, Synthesis, Characteristics and Applications, Van Nostrand Reinhold, N.Y. 1991
- Bie 2001      A.Bieberle, L.J.Gauckler, Ni-Based SOFC Anodes: Microstructure and Electrochemistry, Z.Metallkd. 92 (2001)

- Bis 2001 K.Biswas, G.Rixecker, I.Wiedmann, M.Schweizer, G.S. Upadhyaya, F.Aldinger, Liquid Phase Sintering and Microstructure-Property Relationships of Silicon Carbide Ceramics with Oxynitride Additives, *Mater.Chem.and Phys.* 67 (2001), 180-191
- Ble 1991 A. Bleier, C.G.Westmoreland, Effects of pH and Particle Size on the Processing and of the Development of Microstructure in Alumina-Zirconia Composites. *J.Am.Ceram.Soc.* 74 (1991), 3100-11
- Boe 1978 W.Boecker, H.Hausner, *Powder.Metall.* 87 (1978), 87-89
- Bri 1995 R.W.O'Brian, D.W.Cannon, R.W.Rowlands: Electroacoustic Determination of Particle Size and Zeta Potential, *J.Colloid Interface Sci.* 173 (1995), 406-418
- Bro 1947 L.E.Brownell, D.L.Katz, Flow of Fluids Through Porous Media, I. Single Homogenous Fluids, *Chem.Eng.Prog.* 43 (1947), 537-548
- Bro 1950 L.E.Brownell, H.S.Dombrowski, C.A.Dickey, Pressure Drop Through Porous Media, Part IV-New Data and Revised Correlation, *Chem. Eng.Prog.* 46 (1950), 415-422
- But 1990 A.Butkus, US-Patent 4946487, High Temperature Filter
- Cao 1996 J.J.Cao, W.J.Moberly-Chan, L.C.DeJonghe, C.L.Gilbert, R.O.Ritchie, *J.Am.Ceram.Soc.* 79 (1996), 461 ff
- Cha 1991 J.Charpin, A.J.Burggraaf, L.Cot, A Survey of Ceramic Membranes for Separations in Liquid and Gaseous Media, *Industrial Ceramics* 11 (1991)
- Che 2000 D.Chen, M.E.Sixta, X.F.Zhang, L.C.DeJonghe, R.O.Ritchie, Role of The Grain-Boundary Phase on The Elevated Temperature Strength, Toughness, Fatigue and Creep Resistance of Silicon Carbide Sintered with Al, B and C, *Acta Mater.* 48 (2000), 4599-4608
- Chi 1991 K.Y.Chia, S.K.Lau, *Ceram.Eng.Sci.Proc.* 12 (1991), 1845-1860
- Cla 1987 R.Clasen, Perparation of High-Purity Silica Glasses by Sintering of Colloidal Particles, *Glastech.Ber.* 60 (1987), 125-132
- Cla 2003 R.Clasen, J.Tabellion, Electric-Field-Assisted Processing of Ceramics, Part I: Perspectives and Applications, *cfi/Ber.DKG* 80 (2003), E40-E45
- Cot 1992 L.Cot, A.Julbe, S.Elmaleh, A.Larbot, C.Guizard, K.Jaafari; Mineral Filtering membrane Having Improved Permeability and Preparation Thereof, WO9300987A1
- Cut 1988 I R.A.Cutler, T.B.Jackson, Liquid Phase Sintered SiC, in: *Ceramic Materials and Components for Engines*, Proc. 3rd Int.Sym., Ed.: V.J.Tennery, 1988
- Cut 1988 II R.A.Cutler, T.B.Jackson, Liquid Phase Sintered SiC, *J.Am.Ceram.Soc.* 71 (1988), 309-318
- Dal 1958 P.H.Dal, W.Deen, "Die Scherbenbildung beim Keramischen Giessverfahren", *Proceedings of the Sixth International Ceramic Congress*, Wiesbaden, Deutsche Keramische Gesellschaft, 1958, 219-242
- Dar 1856 H.Darcy, *Les Fontaines Publiques de la Ville Dijon*, Libraire des Corps Impériaux des Ponts et Chaussées et des Mines, Paris 1856, pp 840

- Das 1996 N.Das, S.Bandyopadhyay, D.Chattopadhyay, H.S.Maiti, Tape-Cast Ceramic Membranes for Microfiltration Application, J.Mater.Sci. 31 (1996), 5221-5225
- Das 1999 N.Das, H.S.Maiti, Effect of Size Distribution of the Starting Powder on the Pore Size and its Distribution of Tape-Cast Alumina Microporous Membranes, J.Eur.Ceram.Soc. 19 (1999), 341-345
- Des 1849 C.M.Despretz, Comp.Rend. 29 (1849), 709-724
- Dia 1995 F.J.Dias, M.Kampel, F.J.Koch, H.Nickel, DE 4413127C1: Verfahren zur Herstellung poröser, durchströmbarer Formkörper aus Siliciumcarbid
- Dij 1996 F.K.VanDijken, E.Mayer, Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide, J.Eur.Ceram.Soc. 16 (1996), 413-420
- Diw 1996 R.Diwakar, S.-K.Lau, S.Chwastiak, US-Patent 5635430, Intermediate for Producing Porous Silicon Carbide
- Diw 1997 R.Diwakar, S.-K.Lau, US-Patent 5589428, Silicon Carbide with Controlled Porosity
- Drö 1998 M.Dröschel, R.Oberacker, M.J.Hoffmann, Herstellung von SiC-Verdampferbauteilen mit Porositätsgradienten durch Druckfiltration, in: Werkstoffwoche'98 - BandVII: Keramik/Simulation Keramik, Eds: G.Ziegler, W.Hermel, H.Reidel, Wiley-VCH, Weinheim, NewYork, 1999, 251-256
- Drö 2000 M.Dröschel, M.J.Hoffmann, R.Oberacker, H.v.Both, W.Schaller, Y.Y.Yang, D.Munz, SiC-Ceramics with Tailored Porosity Gradients for Combustion Chambers, Key Eng.Mater. 175-176 (2000), 149-162
- Dus 1991 M.Dussaulx, F.Lorenzo, US-Patent 4990469, Refractory Material and Process for Production of the Same, 1991
- Fen 1972 T.J.Fennelly, J.S.Reed, Mechanics of Pressure Slip Casting, J.Am.Ceram.Soc. 55 (1972), 264-268
- Fer 1997 B.Ferrari, R.Moreno, Electrophoretic Deposition of Aqueous Alumina Slips. J.Eur.Ceram.Soc. 17 (1997), 549-556
- Fet 1990 T.Fetahigic, D.Kolar, Microstructure Development in  $\alpha$ -SiC, Ceram.Acta 2 (1990), 31-37
- Fic 1995 A.F.Fickel, W.Völker, Feuerfeste Brennhilfsmittel: Eigenschaften und Anwendungen, in: Das Keramiker Handbuch, 1996, ed: H.Reh, Bauerverlag Wiesbaden, Berlin 1995, 56-67
- Fic 1997 A.Fickel, SiC Materials, in Refractory Materials - Pocket Manual, Ed.: E.Routschka, Vulkan Verlag, Essen, 1997, 74-80
- Fro 2001 European Membrane Separation Systems Markets, Market Report 3963-15, Frost&Sullivan, London, 2001
- Gme 1974 I Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Sc, Y, La und Lanthanide Seltenerdelemente Systemnummer 39, C1: Hydride, Oxide ; eds: Hartmut Bergmann et al., Springer Verlag Berlin 1974, 175; 204
- Gme 1974 II Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Sc, Y, La und Lanthanide Seltenerdelemente Systemnummer 39, C2: Verbindungen mit H + O, N sowie die dazugehörigen

- Alkalidoppolverbindungen; eds: Hartmut Bergmann et al., Springer Verlag Berlin 1974, 5;30-31
- Gme 1977 Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Sc, Y, La und Lanthanide Seltenerdelemente Systemnummer 39, C5: Oxidchloride, Hydroxidchloride, Salze der Chlorsauerstoffsäuren und Alkalichlorometallate; eds: Hartmut Bergmann et al., Springer Verlag Berlin 1977, 50;
- Gme 1984 Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Sc, Y, La und Lanthanide Seltenerdelemente Systemnummer 39, D5: Complexes and Salts of Carboxylic Acids, Hydrocarboxylic Acids. And Esters of Carboxylic Acids; eds: Edward R. Birnbaum et al., Springer Verlag Berlin 1984, 316 ff
- Gra 1997 T. Grande, H. Sommerset, E. Hagen, K. Wiik, M.-A. Einarsrud, Effect of Weight Loss on Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide, J.Am.Ceram.Soc. 80 (1997), 1047-1052
- Gre 1980 W.Grellner, K.A.Schwetz, A.Lipp, Fracture Phenomena of Sintered  $\alpha$ -SiC, in Proc.7th Symposium on Special Ceramics, Bedford Collage, London, Dec. 1980, Eds.: D. Taylor, P.Popper, Br.Ceramic Res.Assoc., Stoke on Trent, 1981, 27-36
- Gre 1989 P.Greil, Processing of Silicon Nitride Ceramics, Mater.Sci.Eng.,A., 109 (1989), 27-35
- Grö 1994 J.Gröbner, Konstitutionsberechnungen im System Y-Al-Si-C-O, Dissertation, Max Plank Institut für Metallforschung, Institut für Nichtmetallische Anorganische Materialien der Universität Stuttgart, Stuttgart 1994
- Gu 1999 Y.Gu, G.Meng, A Model for Ceramic Membrane Formation by Dip-Coating, J.Eur.Ceram.Soc. 19 (1999), 1961-1966
- Gui 1994 C.Guizard, A.Julbe, A.Larbot, L.Cot, Ceramic Membrane Processing, in: Chemical Processing of Ceramics, Ed.: B.I. Lee, E.J.A. Pope, Marcel Dekker, NY, 1994, 501-531
- Hau 1979 H.Hausner, Pressureless Sintering of Non-oxide Ceramics, in 4th CIMTEC, Energy and Ceramics, St. Vincent, Italy, 1979, Ed.: P.Vincenzini, Elsevier Scientific Publ.Comp, Amsterdam, 1980, 582-595
- Hei 2003 Internetseite der Firma Heimbach:  
<http://www.heimbach-group.com/deutsch/Filtration/porotherm.htm>
- Her 2001 U.Herterich, A.Goldbach, Anorganische Membranen - Neue Entwicklungen, Anwendungen und Erfahrungen, Keram.Z., 53 (2001), 502-504
- Hir 1998 Y.Hirata, K.Miyano, S.Sameshima, Y.Kamino, Reactions between SiC Surface and Aqueous Solutions Containing Al Ions, Colloids and Surfaces 133 (1998), 183-189
- Hir 1999 I Y.Hirata, W.-H.Shih, Colloidal Processing of Two Component Powder Systems, Advances in Science and Technology (14), 9<sup>th</sup> CIMTEC-World Ceramics Congress and Forum on New Materials, Florence, 1998, ed: P.Vincenzini, Techna, Faenza 1999, 637-644
- Hir 1999 II Y.Hirata, N.Numagushi, W.-H.Shih, Dispersion and Consolidation of Ceramic Particles, Key Eng.Mater. 159-160 (1999), 127-134

- Hir 2003 Y.Hirata, S.Tabata, J.Ideue, Interactions in the Silicon Carbide-Polyacrylate-Yttrium Ion System, J.Am.Ceram.Soc. 86 (2003), 5-11
- Hon 1997 C.-W.Hong, New Concept for Simulating Particle Packing in Colloidal Forming Processes, J.Am.Ceram.Soc., 80 (1997), 2517-2524
- Hru 1993 M.Hruschka, Entwicklung der Elektrophoretischen Beschichtung für die Herstellung dünner Elektrolytschichten, Dissertation, Institut für Werkstoffe der Energietechnik, Universität Karlsruhe, Karlsruhe 1993
- Hru 1995 M.Hruschka, W.Mallener, D.Stöver, Elektrophoretische Abscheidung (EPD) von keramischen Funktionsschichten, DKG/ DGM Symposium Keramische Schichten, Fortschrittsbericht der DKG 1995
- Hug 1999 G.O.Hughes, Overview of the Silicon Carbide Market, Ductile Iron Society, [www.ductile.org/Magazine/Issue3\\_1999/overview.htm](http://www.ductile.org/Magazine/Issue3_1999/overview.htm)
- Ibi 2003 Internetseite der Firma Ibiden:  
[http://www.ibiden.co.jp/eng/ceramics/prod\\_ceramics\\_page\\_01.htm](http://www.ibiden.co.jp/eng/ceramics/prod_ceramics_page_01.htm)
- Ihl 2000 J.Ihle, Aufbau und Eigenschaften von flüssigphasengesinterter poröser Siliciumcarbidkeramik, Diplomarbeit, Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe Dresden, Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik, Institut für Silikatechnik, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg 2000
- Ihl 2004 J.Ihle, Phasenausbildungen im System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -SiC und elektrische Eigenschaften von porösem flüssigphasengesintertem Siliciumcarbid, Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg 2004
- Ihl 2005 I J.Ihle, M.Herrmann, J.Adler: Phase Formation in Porous Liquid Phase Sintered Silicon Carbide: Part I: Interaction between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and SiC, J.Eur.Ceram.Soc. 25 (2005), 987-995
- Ihl 2005 II J.Ihle, M.Herrmann, J.Adler: Phase Formation in Porous Liquid Phase Sintered Silicon Carbide: Part II: Interaction between  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and SiC, J.Eur.Ceram.Soc. 25 (2005), 997-1003
- Ihl 2005 III J.Ihle, M.Herrmann, J.Adler: Phase Formation in Porous Liquid Phase Sintered Silicon Carbide: Part III: Interaction between  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  and SiC, J.Eur.Ceram.Soc. 25 (2005), 1005-1013
- Jan 1995 G.J.M.Janssen, W.J.Soppe, B.C.Bonekamp, The Colloidal Filtration Step in the Preparation of Mesoporous Ceramic Membranes: A Computer Simulation, J. Coll.Interf.Sci. 172 (1995), 161-170
- Jun 2002 Y.S.Jung, O.J.Kwon, S.M.Oh, Formation of silica-coated Carbon Powder and Conversion to Spherical  $\beta$ -Silicon carbide by Carbothermal Reduction. J.Am.Ceram.Soc. 85 (2002), 2134-2136
- Kag 1992 F.Kagawa, US-Patent: 5080378 Silicon Carbide Sintered Body for Mechanical Seal and Mechanical Seal Using Same
- Kam 2001 Y.Kameshima, A.Yasumori, K.Okada, Surface Oxidized Phase Analysis of Silicon Carbide Powders, in Ceramic Processing Science IV, eds: S.-I. Hirano, G.L. Messing, N.Claussen, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 2001, pp 145-150
- Kap 1966 K.K.Kappmeyer, D.H.Hubble, H.W.Powers, Investigation of Silicon Carbide Brick, Am.Ceram.Soc.Bull. 45 (1966), 1060-1064

- Kay 1998 C.Kaya, P.A.Trusty, C.B.Ponton, Preparation of Heterocoagulated Colloidal Suspensions for Fabrication of Ceramic Matrix Composites by Electrophoretic Filtration Deposition, Brit.Ceram.Trans., 97 (1998), 48-54
- Kie 1967 R.Kiefer, E.Gugel, A.Schmidt, Verfahren zur Herstellung eines Dichten Formkörpers auf Basis SiC, DE-Pat. 1671092
- Kle 1993 H.Kleykamp, G.Schumacher, The Constitution of the Silicon-Carbon System, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 97 (1993), 799-805
- Klo 2001 T.Klose, Mikro- und mesoporöses Siliciumcarbid aus siliciumorganischen Precursoren, Dissertation, Fakultät für Chemie und Physik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg 2001
- Kim 1999 J.Kim, Y.S.Lin, Synthesis and Characterization of Suspension-Derived, Porous Ion-Conducting Ceramic Membranes, J.Am.Ceram.Soc. 82 (1999), 2641-2646
- Kin 1976 W.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons Inc, NY 1976
- Knö 1997 C.Knösche, H.Friedrich, M.Stintz, Determination of Particle Size Distribution and Electrokinetic Properties with the AcoustoSizer in Comparison with Other Methods, Part.Part.Syst.Charact. 14 (1997), 175-180
- Knö 2001 C.Knösche, Möglichkeiten und Grenzen der elektroakustischen Spektroskopie zur Gewinnung von Partikelgrößeninformationen, Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen der TU Dresden, Dresden 2001
- Kon 1988 T.Konishi, T.Shimomura, Y.Kobayashi, Y.Shimizu, EP 0154479 B1: Acrylic Polymer Composition for Bonding Metal Powders
- Kri 1986 I J.Kriegesmann, Beitrag zum Sintermechanismus von Siliciumcarbid, Keram.Z. 38 (1986), 606-608
- Kri 1986 II J.Kriegesmann, Sintering Phenomena in Silicon Carbide, Powdermet.Int. 18 (1986), 341-344
- Kri 1988 I J.Kriegesmann, Competing Sintering Mechanisms in Silicon Carbide, Interceram 37 (1988), 27-30
- Kri 1988 II J.Kriegesmann, Die Technologien der modernen Siliciumcarbid-keramiken, Teil 2: Sintertechniken, Keram.Z. 40 (1988), 943-947
- Kri 1989 J.Kriegesmann, Siliciumcarbidkeramik in: Keramische Werkstoffe, 4. Laufende Ergänzung, Deutscher Wirtschaftsdienst, 1989, Kapitel 4.3.2.0
- Kri 1999 J.Kriegesmann, J.Jodlauk, Das Konsolidierungsverhalten von besonders feinteiligem rekristallisiertem Siliciumcarbid, Keram.Z. 51 (1999), 648-652 und 740-748
- Kro 2000 J.W.Krozel, A.N.Palazoglu, R.L.Powell, Experimental Observation of Dip-Coating Phenomena and the Prospect of Using Motion Control to Minimize Fluid Retention, Chem.Eng.Sci. 55 (2000), 3639-3650
- Krü 1994 H.G.Krüger, H.Wittwer, Elektrophorese, in: Keramische Werkstoffe, 33. Laufende Ergänzung Deutscher Wirtschaftsdienst, 1994, Kapitel 3.4.11.0

- Lah 1993 R.J.Lahiere, K.P.Goodboy, Ceramic Membrane Treatment of Petrochemical Wastewater, Environmental Progress, 12 (1993)
- Lee 1985 A.F.M.Leeenaars and A.J.Burggraaf; The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultrafine Pores 2. The Formation of Supported Membranes; J.Coll.Interf.Sci., 105 (1985)
- Lee 1994 S.K.Lee, C.H.Kim, Effects of  $\alpha$ -SiC versus  $\beta$ -SiC Starting Powders on Microstructure and Fracture Toughness of SiC Sintered with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  Additives, J.Am.Ceram.Soc. 77 (1994), 1655-1658
- Lee 1996 J.K.Lee, H.Tanaka, H.Kim, Formation of Solid Solutions between SiC and AlN During Liquid-Phase Sintering, Mater.Letters 29 (1996), 1-6
- Lee 1999 J.K.Lee, H.H.Kang, Y.H.Kim, E.G.Lee, H.Kim, Effects of YAG-Amount on the Microstructure and Phase Transformation During the Liquid-Phase Sintering of  $\beta$ -SiC, Key Eng.Mater. 161-163 (1999), 263-266
- Leh 1991 R.L.Lehman, Overview of Ceramic Design and Process Engineering, in: Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses, Ed. S.J. Schneider, ASM International, 29-37
- Lev 2000 E.Levänen, T.Mäntylä, P.Mikkola, J.B.Rosenholm, Layer Buildup on Two-Layered Porous Substrate by Dip-Coating: Modeling and Effect of Additives on Growthrate, J.Coll.Interf.Sci. 230 (2000), 186-194
- Len 1999 R.Lenk, H.-J.Richter, J.Adler, Kostengünstige keramische Flachmembranen, GIT Labor-Fachzeitschrift, 9 (1999), 936-939
- Lid 1991 E.Lidén, M.Persson, E.Carlstöm, R.Carlson, Electrostatic Adsorption of a Colloidal Sintering Agent on Silicon Nitride Particles, J.Am.Ceram.Soc. 74 (1991), 1335-1339
- Lid 1995 E.Lidén, E.Carlstöm, L.Eklund, B.Nyberg, R.Carlson, Homogenous Distribution of Sintering Additives in Liquid Phase sintered Silicon Carbide, J.Am.Ceram.Soc. 78 (1995), 1761-1768
- Lin 1997 I P.-K.Lin, D.-S.Tsai, Preparation and Analysis of a Silicon Carbide Composite Membrane, J.Am.Ceram.Soc. 80 (1997), 365-372
- Lin 1997 II K.Lindquist, E.Lidén, Preparation of Alumina Membranes by Tape Casting and Dip-Coating, J.Eur.Ceram.Soc. 17 (1997), 359-366
- Luh 1975 H.Luhleich, F.J.Dias, P.Pflaum, H.Nickel, Das Coat-Mix-Verfahren, KFA-Bericht Jülich 1221 (1975)
- Lun 1948 D.Lundquist, On the Crystal Structure of Silicon Carbide and its Content of Impurities, Acta Chemica Scandinavica 2 (1948), 177-191
- Luy 1997 J.Luyten, J.Cooymans, C.Smolders, S.Vercauteren, E.F.Vansant, R.Leysen, Shaping of Multilayer Ceramic Membranes by Dip-Coating, J.Eur.Ceram.Soc. 17 (1997), 273-279
- Map 1997 J.Mapiravana, B.Rand, F.L.Riley, Strength - Composition - Microstructure Relationships in Silicon Nitride Bonded Silicon Carbide Refractory Materials, Key Eng. Mater. 132-136 (1997), 1821-1824
- Moh 1989 A.Mohr, Untersuchungen zur Minimierung der Additivgehalte für die Drucklose Sinterung von  $\alpha$ -SiC, Diplomarbeit, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe, Karlsruhe 1989
- Moi 1900 H.Moissan, Der Elektrische Ofen, Verlag M.Krayer, Berlin 1900



- Moi 1905 H.Moissan, Compt.Rend.Akad.Sci 140 (1905), 405
- Mor 2001 T.Moritz, S.Benfer, P.Árki, G.Tomandl, Influence of the Surface Charge on the Permeate Flux in the Dead-End Filtration with Ceramic Membranes, Separ.Purific.Techn. 25 (2001), 501-508
- Mul 1991 M.A.Mulla, V.D.Krstic, Low Temperature Pressureless Sintering of  $\beta$ -Silicon Carbide with Aluminum Oxide and Yttrium Oxide Additions, Am.Ceram.Soc.Bull. 70 (1991), 439-443
- Mur 1978 Y.Murata, R.H.Smoak, Densification of SiC by the Addition of BN, BP oder  $B_4C$  and Correlation to their Solid Solubilities, in Proc.Int.Symp. Densification and Firing, 1978, Hakone/Japan, Eds: S.Soiyama, S.Saito, Gakujutsu Bunken, Tukyū-Kai, Tokio 1979
- Nad 1995 M.Nader, Untersuchungen der Kornwachstumsphänomene an flüssigphasengesintertem SiC-Keramiken und ihre Möglichkeiten zur Gefügeveränderung, Dissertation, Max Plank Institut für Metallforschung, Institut für Nichtmetallische Anorganische Materialien der Universität Stuttgart, Stuttgart 1995
- Neu 1995 P.G. Neudeck, Recent Progress in Silicon Carbide Semiconductor Electronics Technology, <http://www.grc.nasa.gov/WWW/SiC/SiCReview.html>
- Nic 1990 H.Nickel, F.J.Dias, K.Bach, W.Best, W.Simonis, Abschlussbericht BMFT-Projekt 03M2001 B1, Entwicklung von Heißgasfilter aus Siliciumcarbid auf Basis des Coat-Mix-Verfahrens, 1990
- Ohn 2000 K.Ohno, K.Shimato, N.Taoka, H.Santae, T.Ninomiya, T.Komori, O.Salvat, Characterization of SiC Diesel Particulate Filter for Passenger Car, SAE-Paper No. 2000010185 (2000), 1-14
- Oku 1991 T.Okubo, K.Haruata, K.Kusakabe, S.Morooka, Preparation of a Sol-Gel Derived Thin Membrane on a Porous Ceramic Hollow Fiber by the Filtration Technique, J.Membr.Sci 59 (1991), 73-80
- Omo 1982 M.Omori, H.Takei, Pressureless Sintering of Silicon Carbide, J.Am.Ceram.Soc. 65 (1982), C-92
- Ons 1927 L.Onsager, Physikalische Zeitschrift, 28 (1927), 277ff
- Ord 2005 M.Ordung, Elektrophoretische Abscheidung von Siliciumpartikeln am Beispiel von faserverstärktem reaktionsgebundenen Siliciumnitrid, Dissertation, Institut für Materialforschung, Universität Bayreuth, Herbert Utz Verlag, München 2005, 11-13
- Ove 1942 J.Th.G.Overbeek, Theorie der Elektrophorese. Der Relaxationseffekt, Kolloid-Beihefte, Band 54, Heft 7-9 (1942), 287-364
- Pad 1994 N.P.Padture, B.R.Lawn, Toughness Properties of a Silicon Carbide with an in Situ Induced Heterogeneous Grain Structure, J.Am.Ceram.Soc. 77 (1994), 2518-2522
- Par 1995 C.Park, M.J.McNallan, High-Temperature Mixed Oxidation of Nitride-Bonded Silicon Carbide in Oxidizing Gas Mixtures Containing 2% Cl, J.Am.Ceram.Soc. 78 (1995), 922-928
- Pas 1996 E.Passalacqua, S.Freni, F.Barone, A.Patti, Porous Ceramic Membranes for Direct Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cells, Mater.Letters, 29 (1996), 177-183

- Pas 1998 E.Passalacqua, S. Freni, F.Barone, Alkali Resistance of Tape-Cast SiC Porous Ceramic Membranes, Mater.Letters 34 (1998), 257-262
- Pet 1976 G.Petzow, W.J.Huppmann, Flüssigphasensintern-Verdichtung und Gefügeausbildung, Zeitschrift f. Metallkunde 67 (1976), 579-590
- Pet 1993 T.A.Peters, Aufbereitung von Abwasser und Prozessflüssigkeiten durch Ultrafiltration Crossflow-Mikrofiltration mit atech-SiC-Membranen, Filtrieren und Separieren 7 (1993), 312-316
- Pet 1995 R.A.Peterson, E.T.Webster, G.M.Niezyniecki, M.A.Anderson, C.G.III Jr., Ceramic Membranes for Novel Separations, Separation Science and Technology, 30 (1995), 1689-1709
- Pro 1973 S.Prochazka, Sintering of Silicon Carbide, Proceedings of the Conference on Ceramics for High Performance Applications, 1973, 7-13
- Pro 1974 S.Prochazka, et al., Investigation of Ceramics for High-Temperature Turbine Vanes, Report AD-779 053, General Electric Corporate R&D, 1974
- Pro 1977 S.Prochazka, et al., Sintered Dense Silicon Carbide, US-Pat. 4004934
- Ram 1947 L.S.Ramsdell, Studies on Silicon Carbide, Am.Mineral. 32 (1947) 64-82
- Red 1991 N.K.Reddy, J.Mukerji, Silicon Nitride-Silicon Carbide Refractories Produces by Reaction Bonding, J.Am.Ceram.Soc. 74 (2000), 1139-1141
- Ree 1995 J.S.Reed, Principles of Ceramics Processing, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons inc, NY 1995
- Rey 2000 C.Reynaud, F.Thevenot, Porosity Dependence of Mechanical Properties of Porous Sintered SiC. Verification of the Minimum Solid Area Model, J. Mater.Sci.Letters 19 (2000), 871-874
- Ric 1982 D.W.Richardson, Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker, N.Y., 1982
- Ric 1999 H-J.Richter, R.Lenk, J.Adler, Kostengünstige Herstellung keramischer Membranen, Jahrestagung DKG, Freiberg,Sachsen, Germany, 1999, 75-77
- Rip 1992 S.Ripperger, Mikrofiltration mit Membranen: Grundlagen, Verfahren, Anwendungen, VCH, Weinheim, New York, 1992
- Rix 2000 G.Riecker, I.Widemann, F.Aldinger, Flüssigphasensintern von Siliciumcarbid mit Oxynitridischen Zusätzen, cfi/Ber. DKG, 15 (2000), 147-156
- Ruf 1935 O.Ruff, Die Bildung und Zersetzung von Siliciumcarbid, Trans.Amer. Elektrochem.Soc. (1935), 87-109
- Sak 1985 I T.Sakuramoto, Y.Shimizu, E.Asoshina, T.Tominaga, T.Morishita, N.Sakai, S.Osaki, EP 0161094 A2: Thermosetting Polymer Composition for Fixing Metallic Sheets
- Sak 1985 II T.Sakuramoto, Y.Shimizu, E.Asoshina, T.Tominaga, T.Morishita, N.Sakai, S.Osaki, EP 0161094: Thermosetting Resin for Fixing Metallic Sheets

- Sak 1987 T.Sakuramoto, E.Asoshina, T.Tominiaga, I.Ijichi, K.Kamei, T.Konishi, JP62047406A: Method for Reforming Surface of Metallic Base Material
- Sak 1989 I T.Sakuramoto, Y.Shimizu, E.Asashina, T.Tominaga, T.Morishita, N.Sakai, S.Osaki, EP 161094B1: Method of Joining Metallic Materials by Sintering
- Sak 1989 II T.Sakuramoto, E.Asoshina, T.Tominiaga, I.Ijichi, K.Kamei, T.Konishi, US 4797251: Process for Fixing Metal Powder Molding at Sintering
- Sak 1989 III T.Sakuramoto, E.Asoshina, T.Tominiaga, Y.Shimizu, T.Morishita, S.Osaki, N.Sakai, US 4608225: Composition for Fixing Metal Powder Molding at Sintering
- Sak 1992 T.Sakuramoto, T.Tominiaga, I.Takenoshita, M.Ashida, US 5145726: Sheet for Formation of Burned Pattern and Label
- Sar 1996 P.Sarkar, P.S.Nicholson, Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics. J.Am.Ceram.Soc. 79 (1996), 1987-2002
- Sch 1881 P.Schützenberger, A.Colson, Compt.Rend.Akad.Sci. 92 (1881), 1508
- Sch 1979 J.Schlichting, SiC als oxidationsbeständiger Hochtemperaturwerkstoff - Oxidations- und Heißkorrosionsverhalten, Ber.Dt.Keram.Ges. 8 (1979), 196-200;256-261
- Sch 1980 K.A.Schwetz, A.Lipp, The Effect of Boron and Aluminum Sintering Additives on the Properties of Dense Sintered  $\alpha$ -SiC, Science of Ceramics 10, Berchtesgaden, 1979, ed: H. Hausner, Verlag Deutsche Keramische Gesellschaft 1980, 149-158
- Sch 1991 C.H.Schilling, I.A.Aksay, Slip Casting, in: Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses, Ed. S.J. Schneider, ASM International, 153-160
- Sch 1996 W.Schulle: Grundprinzipien der Formgebung, in: Keramische Werkstoffe, 33. Laufende Ergänzung Deutscher Wirtschaftsdienst, 1996, Kapitel 3.4.1.0, Seite 30
- Sch 2000 K.A.Schwetz, Silicon Carbide Based Hard Materials, in: Handbook of Ceramic Hard Materials, ed: R.Riedel, Wiley-VCH, Weinheim, N.Y. 2000, 683-748
- Sch 2003 A.Schäfer-Sindlinger, C.-D. Vogt, S. Hashimoto, T. Hamanaka, R. Matsubara, New Materials for Particulate Filters in Passengers Cars, Auto Technology 5 (2003), 64-67
- Sha 1991 P.T.B.Shaffer, Engineering Properties of Carbides, in: Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses, Ed. S.J. Schneider, ASM International, 804-811
- Shi 1994 K.Shinohara, J.Mondori, H.Miyanashita, T.Kurimoto, US 5326510: Carbon Composite Material Incorporating Carbon Film, Forming Material and Process for Producing the Carbon Film
- Shi 1996 I W.Y.Shih, W.-H.Shih, I.A.Akasy, Heteroflocculation in Binary Colloidal Suspensions: Monte Carlo Simulations. J.Am.Ceram.Soc., 79 (1996), 2587-91

- Shi 1996 II W.-H.Shih, D.Kisailus, W.Y.Shih, Y.-H.Hu, J.Huges, Rheology and Consolidation of Collidal Alumina-coated Silicon Nitride Suspensions, J.Am.Ceram.Soc. 79 (1996), 1155-1162
- Shi 2000 J.-L.Shi, J.D.Zhang, Compaction and Sintering Behavior of Bimodal Alumina Powder Suspensions by Pressure Filtration, J.Am.Ceram.Soc. 83 (2000), 737-742
- Sib 1991 J.D.Sibold, Wear Applications, in: Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses, Ed. S.J. Schneider, ASM International, 973-977
- Sig 1993 L.S.Sigl, H.J.Kleebe, Core/Rim Structure of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide, J.Am.Ceram.Soc. 79 (1993), 773-776
- Sim 1991 C.Simon, R.Bredesen, H.Raeder, M.Seiertsen, A.Julbe, C.Monteil, I.Laaziz, J.Etienne, L.Cot, Tape Casting of Flat Ceramic Membranes, Key Eng.Mater. 61-62 (1991), 65
- Soj 1988 I N.Soji, M.Ashida, T.Takashi, T.Itsuro, M.Tsunetaka, JP 63260838A: Glass Powder Adhesive Sheet and Its Production of Substrate Glazed Ceramic Using Said Sheet
- Soj 1988 II N.Soji, M.Ashida, T.Takashi, T.Itsuro, M.Tsunetaka, JP 63071366A: Preparation of Glazed Ceramic Substrate
- Son 1988 B.Sonuparlak, I.A.Aksay, US-Patent 477715 Process for the Production of Porous Ceramics using Decomposable Polymeric Microspheres and the Resultant Product
- Son 1997 A.Sonntag, Verbesserte R-SiC Werkstoff für den zyklischen Einsatz bei hohen Temperaturen: Halsic-RX, cfi,Ber.DKG 74 (1997), 199-203
- Sri 1997 M.Srinivasan, W.Rafaniello, Non-Oxide Materials: Application and Engineering; p.15 in Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, ed. A.W.Weimer, Chapman & Hall, NY 1997
- Sto 1993 P.Stobbe, H.G.Peterson, J.W.Høj, S.C. Sorenson, SiC as a Substrate for Diesel Particulate Filters, S.A.E.-Paper No. 932495 (1994), 1-15
- Sto 2003 P.Stobbe, Patent-Nr. WO 2003024892, Preparation of Porous Silicon Carbide Membrane Structure, Used for Filtration, Involves Creating Nano-Fine Beta Silicon Carbide, Converting to Alpha Silicon Carbide and Condensing Gas at Grain Boundaries.
- Stu 1985 D.H.Stutz, S.Prochazka, J.Lorentz, Sintering and Microstructure Formation of  $\beta$ -Silicon Carbide, J.Am.Ceram.Soc. 68 (1985), 479-482
- Suw 2000 V.Suwanmethanond, E.Goo, P.K.T.Liu, G.Johnston, M.Sahimi, T.T.Tsotsis, Porous Silicon Carbide Sintered Substrates for High Temperature Membranes, Ind.Eng.Chem.Res. 39 (2000), 3264-3271
- Suz 1991 K.Suzuki, Pressureless Sintering of SiC with Additions of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in: SiC- Ceramics, -2, Eds: S.Somiya, Y.Inomata, , Elsevier, London, 1991, 163-182
- Tak 1988 I I.Takenoshita, N.Soji, T.Tominiaga, M.Ashida, JP 63204632A: Manufacture of CERDIP
- Tak 1988 II 1988 T.Takashi, T.Itsuro, S.Takafumi, N.Soji, JP 63108731A: Die Bonding Method

- Tan 1985 H.Tanaka, Y.Inomata, K.Hara, H.Hasewage, J.Mater.Sci.Letter 4 (1985), 315-317
- Tan 1991 H.Tanabe,S.Fukushima,E.Kimura, Patent-Nr.: US 50002647: Process for Perparation of Tick Films by Electrophoresis, 1991
- Tar 1998 P.Tartaj, M.Reece, J.S.Moya, Electrokinetic Behavior and Stability of Silicon Carbide Nanoparticulate Dispersions, J.Am.Ceram.Soc. 81 (1998), 389-394
- Tay 1956 K.M.Taylor, Improved KT SiC for High Temperature Parts, Mater.Meth., 44 (1956), 92-95
- Ter 1988 Terminology for Pressure-Driven Membrane Operations, Desalination 68 (1988), 77-92
- Tes 1996 Tesa Industrie-Klebebänder, Produktinformationsbroschüre Nr. 0496-80-067, Beiersdorf AG, Hamburg, 1996
- Til 1986 T.M.Tiller, C.-D.Tsai, Theory of Filtration of Ceramics: I, Slip Casting, J.Am.Ceram.Soc. 69 (1986), 882-887
- Tom 1991 T.Tominaga, N.Souji, T.Sakuramoto, H.Makoto US 5008151: Glass Powder Adhesive Sheet
- Tor 1985 M.L.Torti, N.I.Paille, J.L.Litwinowich, Materials and Process Development for Heat Exchanger Tubes, in Advances in Ceramics, Vol. 14, Ceramic in Heat exchnagers, Ed: B.Foster, The American Ceramic Society, Westerville (OH), USA, 1985, 291-299
- Vel 1991 B.V.Velamakanni, F.F.Lange, Effect of Interparticle Potentials and Sedimentation on Particle Packing Density of Bimodal Particle Distributions During Pressure Filtration. J.Am.Ceram.Soc. 74 (1991), 166-172
- Wal 1996 U.Walter, E.Morhofer, P.Bolduan, A.Wozniak, Einsatz von Keramikmembranen bei der Behandlung von Deponiesickerwässern, Korrespondenz Abwasser, 43 (1996) 1562-1568
- Wan 1995 L.-M.Wang, W.C.Wie, Colloidal Processing and Liquid-Phase Sintering of SiC, J.Ceram.Soc.Japan 103 (1995), 434-443
- Was 1962 M.E.Washburn, R.W.Love, A Silicon carbide Refractory with a Complex Nitride Bond Containing Silicon Oxynitride, Am.Ceram.Soc.Bull. 41 (1962), 447-449
- Wea 1975 G.C.Weaver, H.R.Baumgartner,M.L.Torti, Thermal Shock Behaviour of Sintered Silicon Carbide and Reaction-Bonded Silicon Nitride, in: Special Ceramics 6, ed.: P.Popper, Brit.Ceram.Res.Association, UK, 1975, 261-281
- Wea 1978 Q.C.Weaver, J.C.Logan, Verfahren zur Herstellung von Siliciumcarbidformkörpern, DE-Pat. 2837900
- Wec 1977 H.Wecht, Feuerfest Siliciumcarbid, in Applied Mineralogy II, Springer Verlag Wien, New York, 1977
- Wes 1999 R.Westerheide, J.Adler, H.Buhl, J.Krein, D.Fister, W.Völker, A.Walch, Abschlussbericht BMBF-Projekt 0326832 Filter aus Hochleistungskeramik für die Energietechnik
- Wie 1997 I.Wiedemann, M.Nader, M.J.Hoffmann, F.Aldinger, in: Werkstoffwoche'96, Symposium 7, Materialwissenschaftliche

Grundlagen, Eds.: F.Aldinger und H.Mughrabi, GGM Informationsgesellschaft mbH, Oberursel, 1997, 515-520

- Win 1999 E.J.Winn, W.J.Clegg, Role of The Powder Bed in The Densification of Silicon Carbide Sintered With Yttria And Alumina Additives, J.Am. Ceram.Soc. 82, (1999), 3466-3470
- Wit 1995 H.Wittwer, H.G.Krüger, Möglichkeiten und Grenzen der Elektrophorese, Fachbericht, Cfl, Fachberichte der DKG, 72 (1995)
- Wol 1993 C.Wolf, H.Hübner, J.Adler, Mechanical Behavior of Pressureless Sintered SiC at High Temperature, in: 3rd Euroceramics, Vol.3, Eds.:P.Duran and J.F.Fernandez, Faenze Editrice Iberia, Castellon, Spain, 1993, 465-470
- Xia 2000 C.Xia, S.Zha, W.Yang, R.Peng, D.Peng, G.Meng, Preparation of Yttria Stabilized Zirconia Membranes on Porous Substrates by a Dip-Coating Process, Solid State Ionics 133 (2000), 287-294

## 9 Anhang

### 9.1 Ermittelte Rohdichte und offene Porosität der Substrate

Tabelle 24: Ermittelte Rohdichten und offene Porositäten der Substrate Ø50 mm aus Versatz T 708,

T 708 Ø50 x 5mm Messung Nr.	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	m <sub>3</sub> [g]	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Offene Porosität [%]
1	18,45	12,46	22,33	1,86	39,4
2	18,36	12,58	22,48	1,85	41,6
3	15,25	10,39	18,57	1,86	40,5
4	18,81	12,91	22,88	1,88	40,8
5	18,79	12,83	22,76	1,89	40,0
6	18,43	12,66	22,52	1,86	41,4
7	18,32	12,55	22,38	1,86	41,4
8	18,28	12,46	22,31	1,85	40,9
9	17,12	11,63	20,91	1,84	40,9
10	18,28	12,47	22,33	1,85	41,1
11	18,31	12,48	22,32	1,86	40,7
12	18,29	12,47	22,38	1,84	41,2
13	18,29	12,43	22,27	1,85	40,5
14	18,31	12,49	22,37	1,85	41,0
15	18,08	12,33	22,18	1,83	41,6
16	18,26	12,44	22,27	1,85	40,9
17	18,09	12,39	22,21	1,84	42,0
18	18,07	12,33	22,16	1,83	41,6
19	18,29	12,54	22,36	1,86	41,5
20	18,54	12,65	22,38	1,90	39,5
21	18,30	12,56	22,42	1,85	41,9
22	18,90	13,01	22,70	1,94	39,3
23	19,10	13,16	22,96	1,94	39,4
24	18,20	12,63	22,27	1,88	42,2
25	18,95	13,08	22,84	1,94	39,9
26	18,28	12,64	22,44	1,86	42,4
27	18,41	12,63	22,38	1,88	40,7
28	17,94	12,38	21,97	1,87	42,1
29	18,90	13,07	22,75	1,95	39,7
30	18,48	12,75	22,49	1,89	41,2
31	18,63	12,89	22,72	1,89	41,6
32	18,60	12,82	22,53	1,91	40,5
33	18,26	12,61	22,27	1,88	41,6
34	18,77	13,02	22,84	1,91	41,5
35	18,90	13,06	22,94	1,91	40,9
36	18,23	12,61	22,36	1,86	42,4
37	18,84	13,06	22,94	1,90	41,5
38	18,10	12,50	22,34	1,83	43,1
39	19,08	13,19	22,97	1,94	39,8
40	17,78	12,29	21,76	1,87	42,0
41	18,63	12,82	22,47	1,92	39,9

T 708 Ø50 x 5mm Messung Nr.	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	m <sub>3</sub> [g]	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Offene Porosität [%]
42	18,14	12,48	22,14	1,87	41,5
43	18,50	12,75	22,60	1,87	41,6
44	19,04	13,09	22,87	1,94	39,2
45	19,12	13,20	23,13	1,92	40,4
46	18,90	13,03	22,82	1,93	40,1
47	18,76	12,97	22,72	1,92	40,6
48	18,79	12,98	22,73	1,92	40,4
49	19,16	13,17	22,96	1,95	38,9
50	18,03	12,42	22,16	1,85	42,4
51	18,69	12,88	22,62	1,91	40,3
52	18,98	13,09	22,77	1,96	39,1
53	18,94	13,10	22,86	1,93	40,2
54	19,19	13,23	23,04	1,95	39,2
55	18,77	12,94	22,68	1,92	40,1
56	18,57	12,85	22,43	1,93	40,3
57	18,87	13,01	22,80	1,92	40,1
58	18,72	12,94	22,57	1,94	40,0
59	18,72	12,94	22,74	1,90	41,1
60	19,09	13,15	23,05	1,92	40,0
61	18,31	12,59	22,44	1,85	41,9
62	18,48	12,71	22,59	1,86	41,6
63	18,90	13,07	22,91	1,91	40,8
64	18,84	12,98	22,76	1,92	40,1
65	18,72	12,90	22,73	1,90	40,8
66	18,55	12,78	22,56	1,89	41,0
67	18,69	12,85	22,68	1,90	40,5
68	18,71	12,86	22,70	1,90	40,5
69	18,55	12,75	22,53	1,89	40,7
70	18,53	12,79	22,56	1,89	41,2
71	18,30	12,57	22,30	1,87	41,1
72	18,28	12,60	22,34	1,87	41,7
73	18,40	12,68	22,53	1,86	41,9
74	18,99	13,09	23,06	1,90	40,8
75	19,20	13,19	23,14	1,92	39,6
76	18,66	12,87	22,80	1,88	41,6
77	18,74	12,91	22,89	1,87	41,6
78	19,00	13,04	23,00	1,90	40,2
79	19,04	13,13	23,13	1,90	40,8
80	18,93	13,03	23,00	1,89	40,8
81	18,49	12,70	22,65	1,85	41,8
82	17,77	12,21	21,74	1,86	41,7
83	18,63	12,82	22,78	1,87	41,7
84	19,06	13,15	23,14	1,90	40,8
85	19,18	13,19	23,24	1,90	40,4
86	18,98	13,03	23,04	1,89	40,6
87	18,54	12,76	22,52	1,89	40,8
88	18,67	12,84	22,64	1,90	40,5
89	18,62	12,78	22,56	1,90	40,3



T 708 Ø50 x 5mm Messung Nr.	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	m <sub>3</sub> [g]	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Offene Porosität [%]
90	17,81	12,24	21,74	1,87	41,4
91	17,78	12,20	21,73	1,86	41,4
92	18,87	12,99	22,86	1,91	40,4
93	18,34	12,64	22,42	1,87	41,7
94	17,83	12,29	21,80	1,87	41,7
95	17,62	12,16	21,47	1,89	41,4
96	18,15	12,51	21,99	1,91	40,5
97	18,10	12,54	22,12	1,89	41,9
98	18,11	12,49	22,02	1,89	41,1
99	18,66	12,44	21,99	1,95	34,9
100	18,73	12,85	22,59	1,92	39,6
101	18,64	12,88	22,63	1,91	40,9
102	18,58	12,82	22,61	1,89	41,1
103	18,33	12,79	22,53	1,88	43,1
104	18,28	12,61	22,35	1,87	41,8
105	18,28	12,60	22,34	1,87	41,7
106	18,14	12,50	22,19	1,87	41,8
107	18,28	12,59	22,35	1,87	41,6
108	18,17	12,49	22,07	1,89	40,8
109	18,19	12,51	22,11	1,89	40,8
110	18,27	12,58	22,22	1,89	40,9
111	17,71	12,19	21,50	1,90	40,8
112	18,45	12,70	22,49	1,88	41,2
113	18,30	12,60	22,38	1,87	41,7
114	18,66	12,86	22,85	1,86	42,0
115	18,45	12,71	22,32	1,91	40,2
116	18,31	12,60	22,18	1,91	40,4
117	18,28	12,58	22,20	1,90	40,7
118	18,24	12,56	22,12	1,90	40,6
119	18,44	12,67	22,32	1,91	40,3
120	18,40	12,68	22,32	1,90	40,6
121	18,19	12,49	22,07	1,89	40,6
122	18,23	12,55	22,16	1,89	40,9
Mittelwert	18,47	12,71	22,45	1,89	40,9
Standardabw.	0.48	0.35	0.52	0.03	1.0

Tabelle 25: Ermittelte Rohdichten und offene Porositäten der Substrate Ø90 mm aus Versatz T 708.

T 708 Ø90 x 2mm Messung Nr.	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	m <sub>3</sub> [g]	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Offene Porosität [%]
1	24,58	16,99	29,96	1,89	41,5
2	24,32	16,81	29,63	1,89	41,4
3	24,43	16,88	29,74	1,89	41,3
4	24,34	16,81	29,67	1,89	41,4
5	24,18	16,71	29,47	1,89	41,5
6	24,40	16,85	29,72	1,89	41,3
7	24,67	17,03	29,92	1,91	40,7
8	24,71	17,07	29,98	1,91	40,8

T 708 Ø90 x 2mm Messung Nr.	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	m <sub>3</sub> [g]	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Offene Porosität [%]
9	24,67	17,04	29,92	1,91	40,8
10	24,12	16,66	29,47	1,88	41,8
11	24,26	16,79	29,62	1,89	41,8
12	24,09	16,65	29,42	1,88	41,7
13	24,47	16,91	29,85	1,89	41,6
14	24,23	16,76	29,59	1,88	41,8
15	24,85	17,17	30,06	1,92	40,4
16	24,44	16,87	29,58	1,92	40,4
17	21,90	15,15	26,48	1,93	40,4
18	24,38	16,85	29,58	1,91	40,8
19	24,64	17,02	29,82	1,92	40,5
20	24,54	16,95	29,83	1,90	41,1
21	24,65	17,03	30,00	1,89	41,2
22	24,55	16,95	29,84	1,90	41,0
23	24,90	17,21	30,30	1,90	41,3
24	24,16	16,69	29,44	1,89	41,4
25	24,15	16,66	29,41	1,89	41,3
26	24,11	16,66	29,38	1,89	41,4
27	24,21	16,74	29,64	1,87	42,1
28	24,03	16,59	29,44	1,86	42,1
29	24,08	16,63	29,52	1,86	42,2
30	24,15	16,68	29,59	1,87	42,1
31	24,05	16,61	29,46	1,87	42,1
32	23,74	16,39	29,17	1,85	42,5
33	23,26	16,07	28,54	1,86	42,3
34	23,33	16,10	28,58	1,86	42,1
35	23,56	16,26	28,97	1,85	42,6
36	24,46	16,89	29,71	1,90	41,0
37	24,60	16,96	29,87	1,90	40,8
38	24,01	16,57	29,31	1,88	41,6
39	23,72	16,37	29,03	1,87	41,9
40	23,73	16,38	29,11	1,86	42,3
41	23,88	16,50	29,26	1,87	42,2
42	23,82	16,43	29,18	1,86	42,0
43	23,90	16,46	29,32	1,85	42,1
44	23,97	16,53	29,54	1,84	42,8
45	23,44	16,19	28,75	1,86	42,3
46	23,55	16,26	28,89	1,86	42,3
47	23,47	16,20	28,79	1,86	42,3
48	23,50	16,20	28,87	1,85	42,4
49	23,60	16,27	28,92	1,86	42,1
50	23,68	16,33	29,01	1,86	42,0
51	23,47	16,20	28,80	1,86	42,3
52	24,25	16,72	29,62	1,87	41,6
53	23,99	16,56	29,30	1,88	41,7
54	24,40	16,84	29,84	1,87	41,8
55	24,28	16,75	29,68	1,87	41,8
56	24,14	16,64	29,47	1,88	41,5

T 708 Ø90 x 2mm Messung Nr.	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	m <sub>3</sub> [g]	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Offene Porosität [%]
57	23,60	16,28	28,86	1,87	41,8
58	23,97	16,54	29,35	1,87	42,0
59	23,81	16,42	29,10	1,87	41,7
60	23,54	16,25	28,81	1,87	42,0
61	24,53	17,97	29,83	2,06	44,7
62	24,56	16,96	29,79	1,91	40,8
63	24,83	17,15	30,12	1,91	40,8
64	24,64	17,02	29,91	1,91	40,9
65	23,79	16,42	29,11	1,87	41,9
66	23,95	16,52	29,32	1,87	42,0
67	23,86	16,33	29,02	1,87	40,7
68	23,73	16,39	29,05	1,87	42,0
69	23,87	16,48	29,23	1,87	42,0
70	24,22	16,72	29,54	1,88	41,5
71	23,98	16,54	29,23	1,88	41,4
72	24,33	16,80	29,69	1,88	41,6
73	24,08	16,64	29,34	1,89	41,4
74	23,82	16,44	29,15	1,87	41,9
75	23,82	16,45	29,17	1,87	42,1
76	23,72	16,57	29,05	1,90	42,7
77	23,96	16,56	29,27	1,88	41,8
78	24,00	16,59	29,29	1,88	41,7
79	24,05	16,61	29,37	1,88	41,7
80	24,17	16,69	29,47	1,89	41,5
81	24,15	16,67	29,47	1,88	41,6
82	23,34	16,13	28,46	1,89	41,5
83	22,83	15,77	27,89	1,88	41,7
84	23,34	16,11	28,44	1,89	41,4
85	22,37	15,44	27,30	1,88	41,6
Mittelwert	24,02	16,60	29,32	1,88	41,7
Standardabw.	0,51	0,38	0,57	0,03	0,6

## 9.2 Ermittelte Schichtdicken bei der Druckfiltration

Tabelle 26: Einzel- und Mittelwerte der Schichtdicken bei der Druckfiltration. Als Substrat diente der Versatz T 708.

Probe	Proben- geometrie	Druck [bar]	Zeit [s]	Schichtdicke grün [μm]
5mm 0,2bar 1	50x5 mm	0,2	30	7,2±0,6
5mm 0,2bar 2	50x5 mm	0,2	30	12,6±0,8
Mittelwert				9,9±3,8
5mm 0,2bar 3	50x5 mm	0,2	45	14,8±1,4
5mm 0,2bar 4	50x5 mm	0,2	45	15,2±0,6
Mittelwert				15,0±0,3
5mm 0,2bar 5	50x5 mm	0,2	60	19,5±1,5
5mm 0,2bar 6	50x5 mm	0,2	60	20,9±1,1
Mittelwert				20,2±1,0
5mm 0,4bar 1	50x5 mm	0,4	15	9,1±0,8
5mm 0,4bar 2	50x5 mm	0,4	15	10,8±0,3
Mittelwert				9,9±1,2
5mm 0,4bar 3	50x5 mm	0,4	30	12,4±1,2
5mm 0,4bar 4	50x5 mm	0,4	30	14,9±1,4
5mm 0,4bar 5	50x5 mm	0,4	30	18,5±1,3
Mittelwert				15,2±3,0
5mm 0,4bar 5	50x5 mm	0,4	45	23,5±0,8
5mm 0,4bar 6	50x5 mm	0,4	45	23,8±1,0
Mittelwert				23,6±0,2
5mm 0,4bar 7	50x5 mm	0,4	60	24,8±0,5
5mm 0,4bar 8	50x5 mm	0,4	60	26,1±1,0
5mm 0,4bar 9	50x5 mm	0,4	60	33,6±0,9
5mm 0,4bar 10	50x5 mm	0,4	60	34,6±1,3
Mittelwert				29,8±5,0
5mm 0,6bar 6	50x5 mm	0,6	45	28,3±0,6
5mm 0,6bar 7	50x5 mm	0,6	45	28,7±0,8
5mm 0,6bar 8	50x5 mm	0,6	45	33,4±0,4
5mm 0,6bar 9	50x5 mm	0,6	45	33,9±0,6
5mm 0,6bar 10	50x5 mm	0,6	45	40,6±0,8
Mittelwert				33,0±5,0
5mm 0,6bar 11	50x5 mm	0,6	60	49,0±0,4
5mm 0,6bar 12	50x5 mm	0,6	60	54,0±1,0
Mittelwert				51,5±3,6
5mm 0,8bar 1	50x5 mm	0,8	15	18,4±0,7
5mm 0,8bar 2	50x5 mm	0,8	15	11,8±0,6
Mittelwert				15,1±4,6
5mm 0,8bar 3	50x5 mm	0,8	30	28,3±0,5
5mm 0,8bar 4	50x5 mm	0,8	30	30,1±0,7
5mm 0,8bar 5	50x5 mm	0,8	30	40,4±0,6
Mittelwert				32,9±6,5
5mm 0,8bar 6	50x5 mm	0,8	45	53,4±0,8
5mm 0,8bar 7	50x5 mm	0,8	45	56,3±0,9
5mm 0,8bar 8	50x5 mm	0,8	45	51,1±3,0
Mittelwert				53,6±2,6

Probe	Proben- geometrie	Druck [bar]	Zeit [s]	Schichtdicke grün [µm]
5mm 0,8bar 9	50x5 mm	0,8	60	78,5±1,1
5mm 0,8bar 10	50x5 mm	0,8	60	75,9±1,4
5mm 0,8bar 11	50x5 mm	0,8	60	81,9±1,5
Mittelwert				78,8±3,0
5mm 1,0bar 1	50x5 mm	1,0	15	29,1±1,7
5mm 1,0bar 2	50x5 mm	1,0	15	30,1±1,6
5mm 1,0bar 3	50x5 mm	1,0	15	34,1±1,0
Mittelwert				31,1±2,7
5mm 1,0bar 4	50x5 mm	1,0	30	45,4±0,9
5mm 1,0bar 5	50x5 mm	1,0	30	49,0±1,9
5mm 1,0bar 6	50x5 mm	1,0	30	59,9±0,7
Mittelwert				51,4±7,6
5mm 1,0bar 7	50x5 mm	1,0	45	79,0±1,7
5mm 1,0bar 8	50x5 mm	1,0	45	82,5±1,3
5mm 1,0bar 9	50x5 mm	1,0	45	85,2±0,7
Mittelwert				82,2±3,1
5mm 1,0bar 10	50x5 mm	1,0	60	80,2±1,1
5mm 1,0bar 11	50x5 mm	1,0	60	84,0±0,9
Mittelwert				82,1±2,7
2mm 0,4bar 1	90x2 mm	0,4	15	30,0±1,8
2mm 0,4bar 2	90x2 mm	0,4	15	31,5±0,8
2mm 0,4bar 3	90x2 mm	0,4	15	34,0±0,9
Mittelwert				31,8±2,0
2mm 0,4bar 4	90x2 mm	0,4	30	53,8±0,9
2mm 0,4bar 5	90x2 mm	0,4	30	60,0±1,8
2mm 0,4bar 6	90x2 mm	0,4	30	68,3±1,3
Mittelwert				60,7±7,3
2mm 0,4bar 7	90x2 mm	0,4	45	78,2±1,5
2mm 0,4bar 8	90x2 mm	0,4	45	81,2±2,0
2mm 0,4bar 9	90x2 mm	0,4	45	86,5±1,1
Mittelwert				82,0±4,2
2mm 0,4bar 10	90x2 mm	0,4	60	101,5±0,7
2mm 0,4bar 11	90x2 mm	0,4	60	103,8±1,0
2mm 0,4bar 12	90x2 mm	0,4	60	104,6±4,0
Mittelwert				103,3±1,6

### 9.3 Ermittelte Schichtdicken bei der Tauchbeschichtung

Tabelle 27: Einzelwerte der Schichtdicken bei der Tauchbeschichtung. Als Substrat diente der Versatz T 708. In dieser Reihe ist pro Parametersatz (Feststoffgehalt und Zeit) nur eine Probe beschichtet worden. Bei den mit \* gekennzeichneten Proben konnten anstatt 5 nur eine Perthometermessung durchgeführt werden.

Probe	Proben- geometrie	Feststoffgehalt Schlicker [Ma%]	Zeit [s]	Schichtdicke grün [µm]
2,5-1	50x5mm	2,4	5	27,2*
2,5-2	50x5mm	2,4	10	39,2*
2,5-3	50x5mm	2,4	15	37,2*
2,5-4	50x5mm	2,4	30	28,9*
5,0-1	50x5mm	5,1	5	54,0±2,1
5,0-2	50x5mm	5,1	10	59,3*
5,0-3	50x5mm	5,1	15	60,1*
5,0-4	50x5mm	5,1	30	59,0±1,0
7,5-1	50x5mm	7,3	5	83,1±1,0
7,5-2	50x5mm	7,3	10	91,1*
10,0-1	50x5mm	10,3	5	133,5*
10,0-2	50x5mm	10,3	10	126,6*

## 9.4 Ermittelte Schwindungen mit Transfertapes

Tabelle 28: Ergebnisse der Entbinderschwindungen bei Transfertapes. Jede Zeile steht für eine Probe, die entbindert wurde.

Transfertape Bezeichnung nach Beiersdorf*	Verhältnis Masse Pulver/ Kleber	Atmos- phäre	Schicht- dicke grün [µm]	Stdabw grün [µm]	Schicht- dicke entbindert [µm]	Stdabw entbindert [µm]	Entbinder- schwin- dung [%]	Fehler Schwin- dung [%]
SA5	60/40	Argon	76,6	6,7	59,7	3,8	22,2	8,4
SA5	60/40	Argon	95,4	0,5	68,0	1,1	28,7	1,2
SA6	60/40	Argon	92,8	2,1	69,3	1,6	25,3	2,4
SA6	60/40	Argon	123,2	3,2	95,0	2,4	22,9	2,8
SA7	60/40	Argon	110,9	5,7	81,8	4,2	26,3	5,4
SA7	60/40	Argon	128,5	2,3	102,6	1,6	20,1	1,9
SA8	60/40	Argon	134,5	2,8	105,1	0,8	21,9	1,7
SA8	60/40	Argon	141,0	1,1	96,3	2,2	31,7	1,7
SA1	70/30	Argon	102,8	3,0	100,8	2,3	1,9	3,7
SA1	70/30	Argon	84,6	1,7	76,8	0,5	9,2	1,9
SA2	70/30	Argon	123,0	4,3	104,1	2,0	15,3	3,4
SA2	70/30	Argon	117,2	4,9	108,3	3,8	7,6	5,0
SA3	70/30	Argon	108,1	3,5	103,0	2,6	4,7	3,9
SA3	70/30	Argon	139,1	2,7	128,8	4,2	7,4	3,5
SA5	60/40	Luft	90,8	1,6	61,1	1,1	32,7	1,7
SA5	60/40	Luft	92,7	2,3	63,3	1,1	31,7	2,1
SA6	60/40	Luft	97,1	1,2	68,5	0,9	29,5	1,3
SA6	60/40	Luft	110,7	0,3	73,9	2,9	33,3	2,6
SA6	60/40	Luft	97,1	1,1	67,4	0,7	30,6	1,1
SA9	60/40	Luft	73,5	0,9	51,9	0,5	29,3	1,1
SA9	60/40	Luft	98,1	0,9	66,7	1,0	32,0	1,2
SA1	70/30	Luft	86,7	1,2	71,1	1,3	18,0	1,9
SA1	70/30	Luft	88,2	1,7	71,6	1,9	18,9	2,7
SA1	70/30	Luft	94,1	2,3	78,2	1,4	16,8	2,5
SA2	70/30	Luft	112,9	1,4	96,6	1,0	14,5	1,3
SA2	70/30	Luft	86,9	2,1	73,6	1,1	15,3	2,4
SA2	70/30	Luft	118,6	2,3	104,5	2,3	11,9	2,6
SA10	70/30	Luft	75,5	2,0	64,1	1,1	15,1	2,6
SA10	70/30	Luft	68,8	0,6	58,6	1,0	14,7	1,6

\*die Bezeichnung erfolgte chronologisch nach der Herstellung der Transfertapes

Tabelle 29: Übersicht über die Schwindungen von Transfertapes. Jede Zeile mit Schichtdickenangaben steht für eine Probe, die entbindert und gesintert wurde.

Transfertape (Bezeichnung nach Beiersdorf*)	Verhältnis Pulver / Kleber	Ent- binder- atmos- phäre	Schicht- dicke grün [µm]	Schicht- dicke entbindert [µm]	Schicht- dicke gesintert [µm]	Entbinder- schwin- dung [%]	Sinter- schwin- dung [%]	Gesamt- schwin- dung [%]
SA 6	60/40	Argon	92,8±2,1	69,3±1,6	43,4±5,6	25,3±2,4	37,4±8,3	53,2±6,2
SA 7	60/40	Argon	128,5±2,3	102,6±1,6	62,4±4,5	20,1±1,9	39,2±4,5	51,4±3,6
SA 8	60/40	Argon	141,0±1,1	96,3±2,2	72,2±6,5	31,7±1,7	25,0±7,0	48,8±4,6
Mittelwert:						25.7	33.9	51.1
SA 1	70/30	Argon	84,6±1,7	76,8±0,5	50,8±4,6	9,2±1,9	33,8±6,0	39,9±5,6
SA 2	70/30	Argon	117,2±4,9	108,3±3,8	71,0±5,1	7,6±5,0	34,4±5,3	39,4±5,1
SA 3	70/30	Argon	108,1±3,5	103±2,6	61,2±4,3	4,7±3,9	40,6±4,5	43,4±4,4
Mittelwert:						7.1	36.3	40.9
SA 5	60/40	Luft	90,8±1,6	61,1±1,1	43,2±3,0	32,7±1,7	29,3±5,1	52,4±3,4
SA 9	60/40	Luft	98,1±0,9	66,7±1,0	55,0±3,5	32,0±1,2	17,5±5,3	43,9±3,6
Mittelwert:						32.3	23.4	48.2
SA 1	70/30	Luft	88,2±1,7	71,6±1,9	44,0±2,3	18,9±2,7	38,5±3,7	50,1±2,8
SA 10	70/30	Luft	75,5±2,0	64,1±1,1	40,1±3,6	15,1±2,6	37,4±5,6	46,9±4,9
Mittelwert:						17.0	38.0	48.5

\*die Bezeichnung erfolgte chronologisch nach der Herstellung der Transfertapes



## 9.5 Daten der Permeabilitätsmessungen

Tabelle 30: Berechnete spezifische Widerstände aus den Permeabilitätsmessungen

Bezeichnung	Methode	Fluss [m/s]		spezifischer Widerstand [m <sup>2</sup> ]			
		Messung 1	Messung 2	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	Schwankung
Referenz	Substrat	3,01E-03	2,96E-03	9,30E+12	9,46E+12	9,38E+12	7,64E+10
Referenz (2x gesintert)	Substrat	2,54E-03	2,67E-03	1,10E+13	1,05E+13	1,07E+13	2,58E+11
SA 10 - 70/30	Transfer- tape	3,24E-03	3,28E-03	8,64E+12	8,52E+12	8,58E+12	6,40E+10
SA 9 - 60/40	Transfer- tape	3,56E-03	3,65E-03	7,87E+12	7,66E+12	7,76E+12	1,05E+11
Dip 1*	Dip Coating	2,64E-03	2,43E-03	1,06E+13	1,15E+13	1,11E+13	4,54E+11
Dip 2*	Dip Coating	2,78E-03	2,56E-03	1,01E+13	1,09E+13	1,05E+13	4,38E+11
DF 1	Druck- filtration	3,13E-03	3,08E-03	8,95E+12	9,07E+12	9,01E+12	6,05E+10
DF 2	Druck- filtration	3,14E-03	3,06E-03	8,91E+12	9,15E+12	9,03E+12	1,22E+11
DF 3	Druck- filtration	2,71E-03	2,44E-03	1,03E+13	1,14E+13	1,09E+13	5,58E+11
DF 4	Druck- filtration	2,86E-03	2,60E-03	9,78E+12	1,08E+13	1,03E+13	4,97E+11
DF 5	Druck- filtration	2,78E-03	2,74E-03	1,01E+13	1,02E+13	1,01E+13	7,67E+10
*aus gleicher Scheibe Ø90mm hergestellt				Mittelwert aller Proben: Mittelwert: 9,8±1,0 E+12			

Berechnung des spezifischen  
Widerstands:

$$\alpha_m = \Delta p / (j_p \cdot \eta \cdot L_m)$$

$\alpha_m$  = spezifischer Widerstand

Substratdicke [m] = 2,00E-03

$\Delta p$  = Differenzdruck

Druck [Pa] = 5,00E+04

$j_p$  = Fluss

Viskosität Wasser 25°C [Pa s] = 8,94E-04

$\eta$  = Viskosität

$L_m$  = Substratdicke

## 9.6 Ermittelte Werte der Rautiefenmessung

Tabelle 31: Übersicht über die gemessenen Rautiefen.

Probenart	R <sub>max</sub> [μm]	R <sub>Z_D</sub> [μm]	R <sub>A</sub> [μm]
Träger	21,10±1,15	19,40±0,36	3,10±0,10
Dip-Coating, 2,5% Feststoffgehalt	15,14±2,46	11,30±0,71	1,82±0,18
Druckfiltration 0,4 bar; 60 s	11,30±1,59	9,06±1,05	1,42±0,16
Druckfiltration 0,6 bar; 45 s	12,12±2,33	8,78±1,00	1,32±0,18
Druckfiltration 0,8 bar; 30 s	11,36±0,81	9,22±0,35	1,46±0,13
Transfertape 70/30, an Luft entbindert	19,42±2,66	13,94±1,76	1,96±0,22
Transfertape 60/40, an Luft entbindert	17,12±4,87	11,76±2,68	1,64±0,43

Tabelle 32: Einzelwerte der Rautiefen

Parameter	Messung 1			Messung 2			Messung 3			Messung 4			Messung 5		
	R <sub>max</sub> [μm]	R <sub>Z_D</sub> [μm]	R <sub>A</sub> [μm]	R <sub>max</sub> [μm]	R <sub>Z_D</sub> [μm]	R <sub>A</sub> [μm]	R <sub>max</sub> [μm]	R <sub>Z_D</sub> [μm]	R <sub>A</sub> [μm]	R <sub>max</sub> [μm]	R <sub>Z_D</sub> [μm]	R <sub>A</sub> [μm]	R <sub>max</sub> [μm]	R <sub>Z_D</sub> [μm]	R <sub>A</sub> [μm]
Träger	21,5	19,8	3,2	19,8	19,1	3,0	22,0	19,3	3,1						
Dip-Coating: 2,5% FSG	13,6	11,2	1,7	12,9	10,3	1,7	18,9	12,2	2,1	16,3	11,1	1,7	14	11,7	1,9
Druckfiltration: 0,4bar; 60s	10,5	8,6	1,2	13,9	10,6	1,7	17,8	10,6	1,6	17,6	14,1	2,6	19,5	10,9	1,7
Druckfiltration: 0,6bar; 45s	15,2	9,8	1,6	12,5	8,4	1,2	9,7	7,9	1,2	9,9	7,9	1,2	13,3	9,9	1,4
Druckfiltration: 0,8bar; 30s	11,1	9	1,3	11,5	8,8	1,4	10,8	9,4	1,4	12,7	9,7	1,6	10,7	9,2	1,6
Transfertape: SA5; 60/40	20,5	12,8	1,8	22,2	16,1	2,2	16,2	13,5	1,8	17	11,9	1,8	21,2	15,4	2,2
Transfertape: SA1; 70/30	12,9	9,5	1,4	23,1	15,3	2,0	11,6	8,8	1,2	17,6	11,9	1,4	20,4	13,3	2,2

## 9.7 Ermittelte Werte der Porometermessungen

Tabelle 33: Gemessene Porositäten für Proben der Druckfiltration, hergestellt mit dem gleichen Beschichtungschlickeransatz. Jede Probe wurde fünf mal vermessen

Parameter	Messung 1 [µm]	Messung 2 [µm]	Messung 3 [µm]	Messung 4 [µm]	Messung 5 [µm]	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
<b>0,8bar; 30s</b>							
Mittlerer Porendurchmesser [µm]	0,6934	0,7018	0,7317	0,6995	0,6846	0,7022	0,0145
Bubble Point [µm]	3,3289	3,3207	3,4314	3,4584	3,359	3,37968	0,0506
<b>0,6bar; 45s</b>							
Mittlerer Porendurchmesser [µm]	0,7253	0,7183	0,8101	0,6964	0,7693	0,7439	0,0372
Bubble Point [µm]	3,4194	3,4196	3,4654	3,4668	3,5117	3,4566	0,0315
<b>0,4bar; 60s</b>							
Mittlerer Porendurchmesser [µm]	0,7532	0,8463	0,821	0,7736	0,7014	0,7791	0,0466
Bubble Point [µm]	3,5379	3,5395	3,5443	3,5513	3,5556	3,5457	0,0062

Tabelle 34: Gemessene Porositäten für Proben der verschiedenen Methoden. Für jede Methode wurden 3 bis 5 Proben vermessen. Der Wert ist der Mittelwert aus 5 Messungen.

Parameter	Probe 1 [µm]	Probe 2 [µm]	Probe 3 [µm]	Probe 4 [µm]	Probe 5 [µm]	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
<b>Dip Coating: 2,5 % Feststoffgehalt</b>							
Mittlerer Porendurchmesser [µm]	1,0284	0,8749	0,9613	0,8918	0,8344	0,9182	0,0768
Bubble Point [µm]	4,3383	4,1275	4,1157	3,8737	4,0079	4,0926	0,1712
<b>Druckfiltration: 08bar ,30s</b>							
Mittlerer Porendurchmesser [µm]	0,6611	0,7270	0,8071	0,6943	0,7645	0,7308	0,0574
Bubble Point [µm]	3,7737	3,7331	3,8707	3,7808	3,7689	3,7855	0,0512
<b>Transfertape: Sa9; 60/40</b>							
Mittlerer Porendurchmesser [µm]	0,650566 667	0,663966 667				0,6573	0,0095
Bubble Point [µm]	3,6081	3,5203				3,5642	0,0621
<b>Transfertape: Sa10; 70/30</b>							
Mittlerer Porendurchmesser [µm]	0,6172	0,5726	0,5758	0,5932		0,5897	0,0204
Bubble Point [µm]	3,5079	3,2840	3,3000	3,3024		3,3486	0,1066

## 9.8 Aufnahmen von Membranschichten

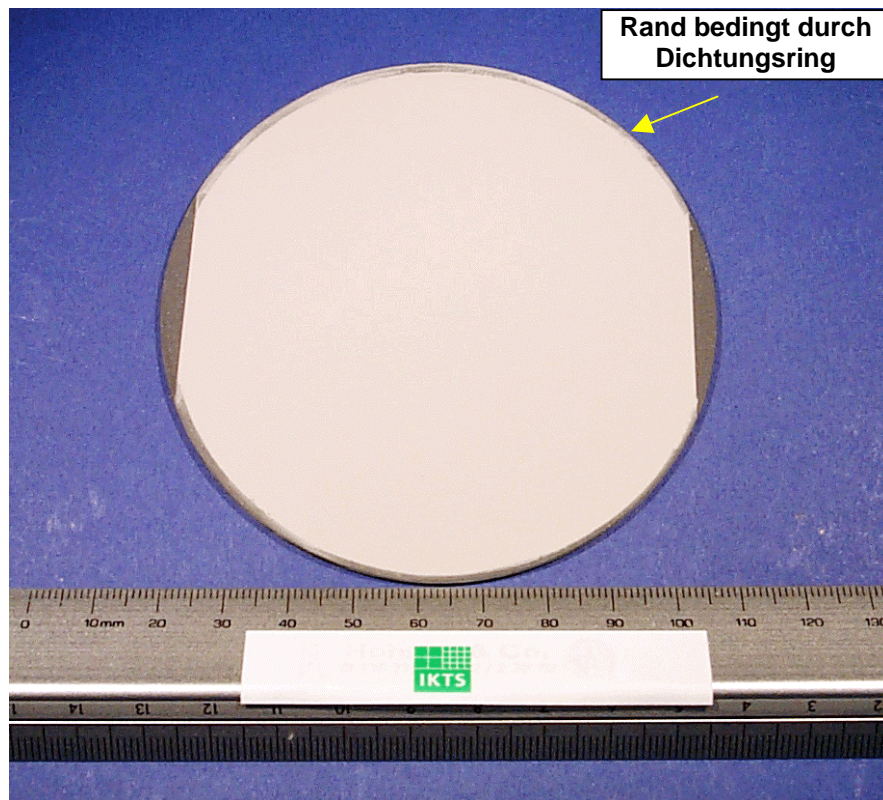


Abbildung 85: Druckfiltration mit 0,4 bar; 60s auf Substrat mit 2 mm Dicke, 90 mm Durchmesser.

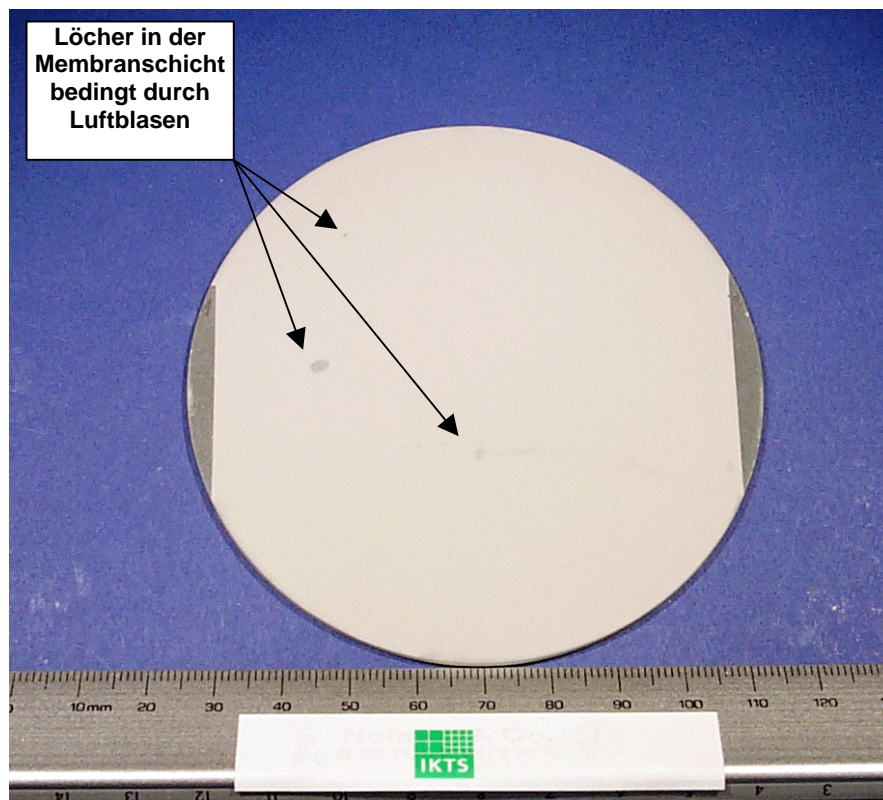


Abbildung 86: Dip-Coating mit 5 Masseprozent auf Substrat mit 2 mm Dicke, 90 mm Durchmesser.



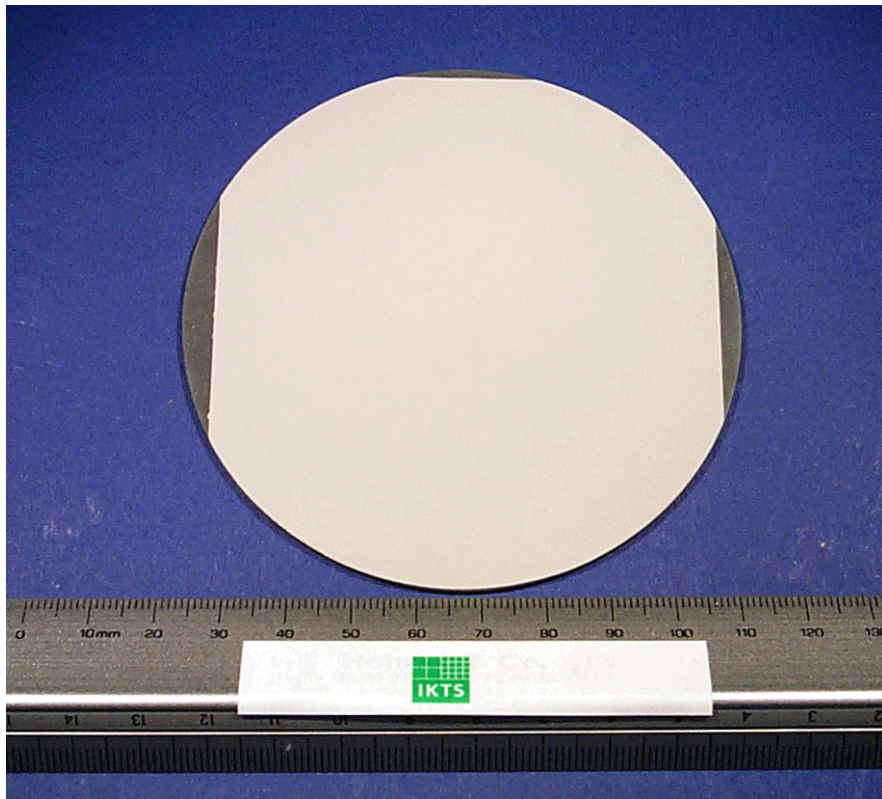


Abbildung 87: Transfertape mit Masseverhältnis 70/30 nach Entbindern unter Luft auf Substrat mit 2 mm Dicke, 90 mm Durchmesser.



Abbildung 88: Oberfläche einer über Druckfiltration hergestellten Membran 0,8 bar, 45 s; Schichtdicke gesintert zirka 50  $\mu\text{m}$ .

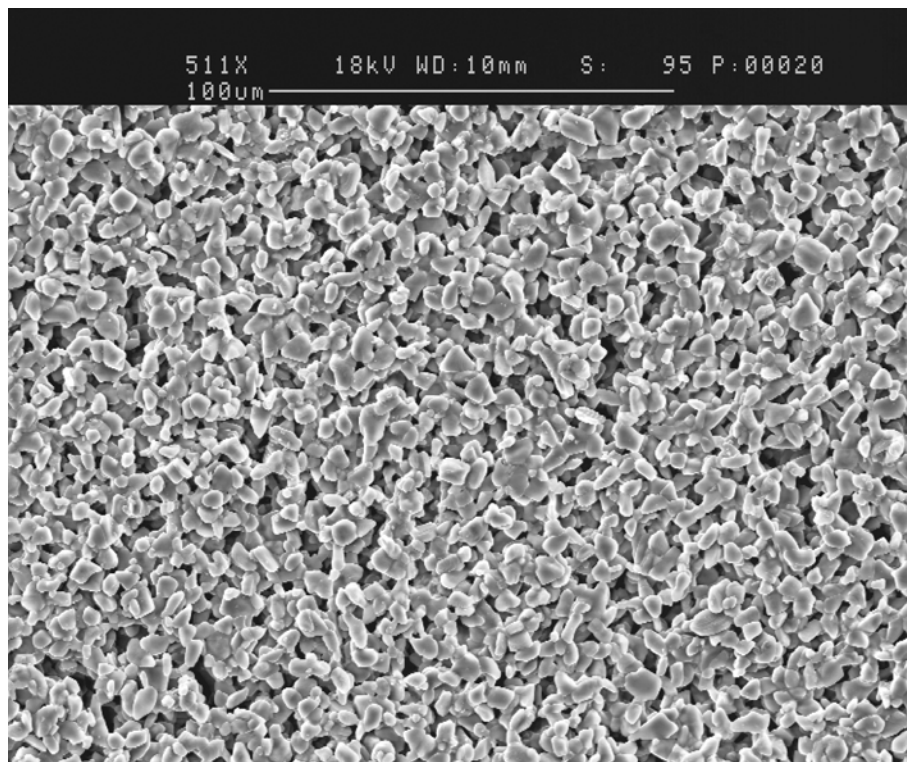


Abbildung 89: Oberfläche einer über Druckfiltration hergestellten Membran 0,8 bar, 45 s; Schichtdicke gesintert zirka 50  $\mu\text{m}$ .

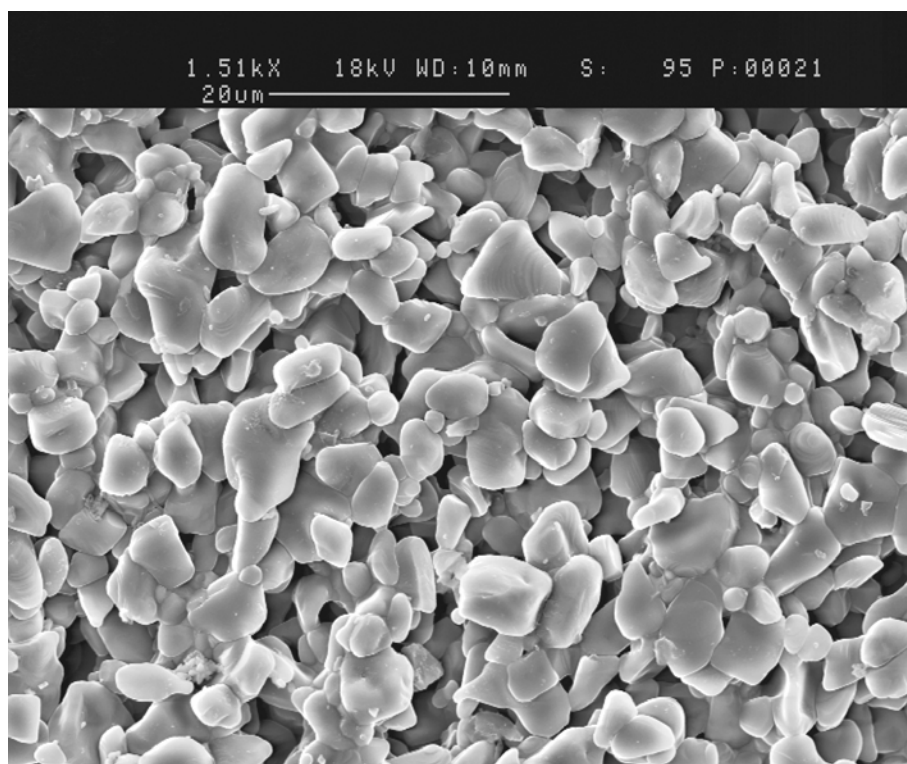


Abbildung 90: Oberfläche einer über Druckfiltration hergestellten Membran 0,8 bar, 45 s; Schichtdicke gesintert zirka 50  $\mu\text{m}$ .



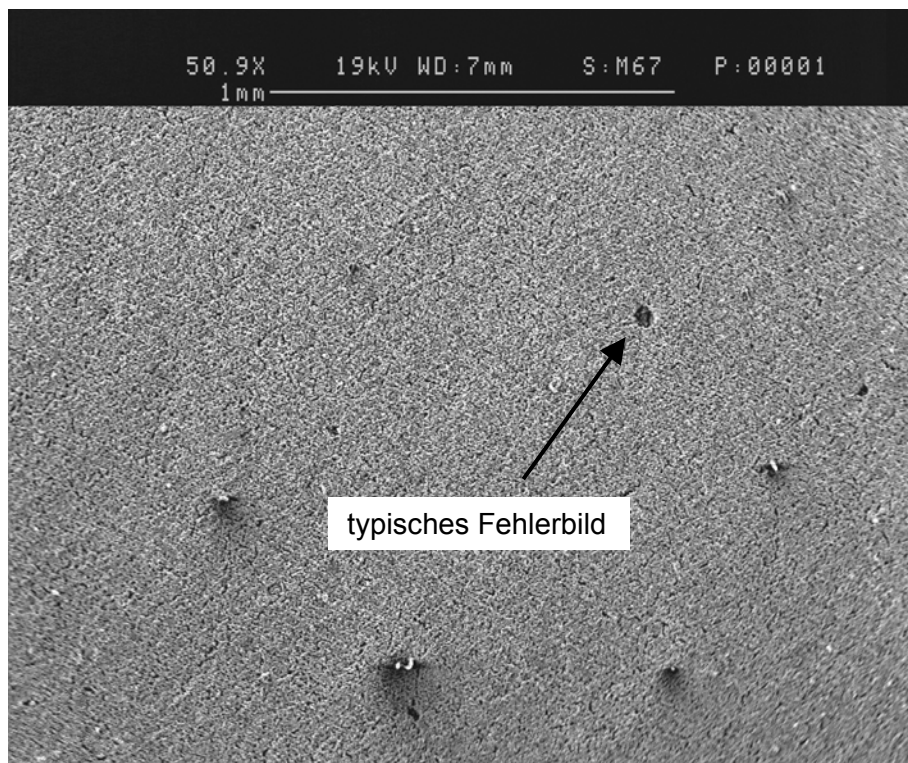


Abbildung 91: Oberfläche einer über Dip-Coating hergestellten Membran, Feststoffgehalt Schlicker: 5 Masseprozent; Schichtdicke gesintert zirka 50  $\mu\text{m}$ .

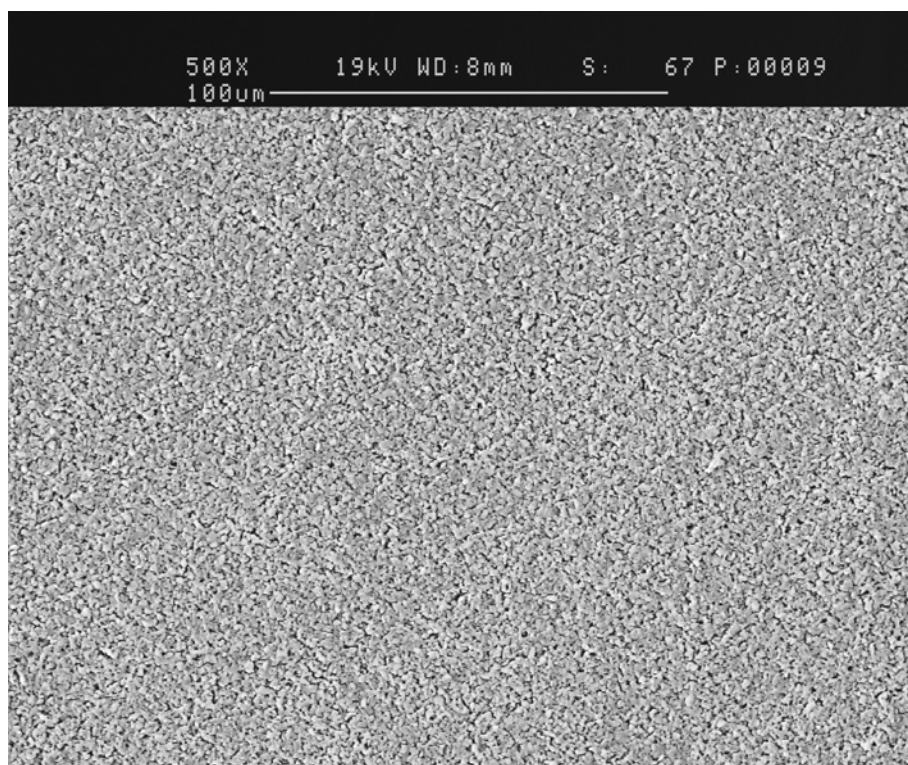


Abbildung 92: Oberfläche einer über Dip-Coating hergestellten Membran, Feststoffgehalt Schlicker: 5 Masseprozent; Schichtdicke gesintert zirka 50  $\mu\text{m}$ .

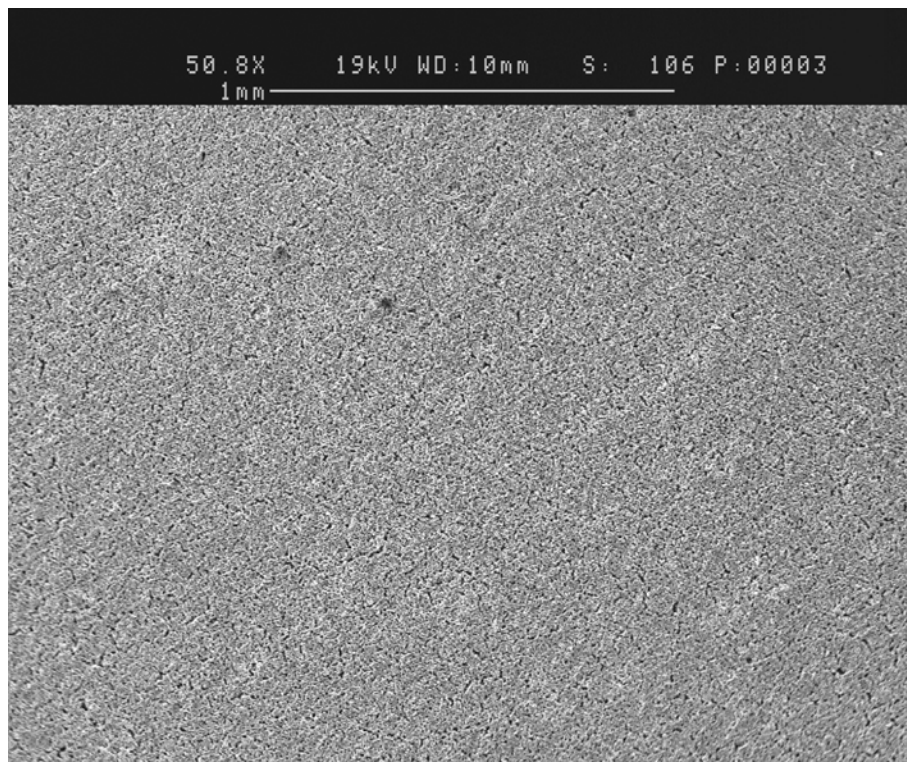


Abbildung 93: Oberfläche einer mit Transfertape hergestellten Membran; Masseverhältnis 70/30; unter Luft entbindert; Schichtdicke gesintert zirka 30  $\mu\text{m}$ .

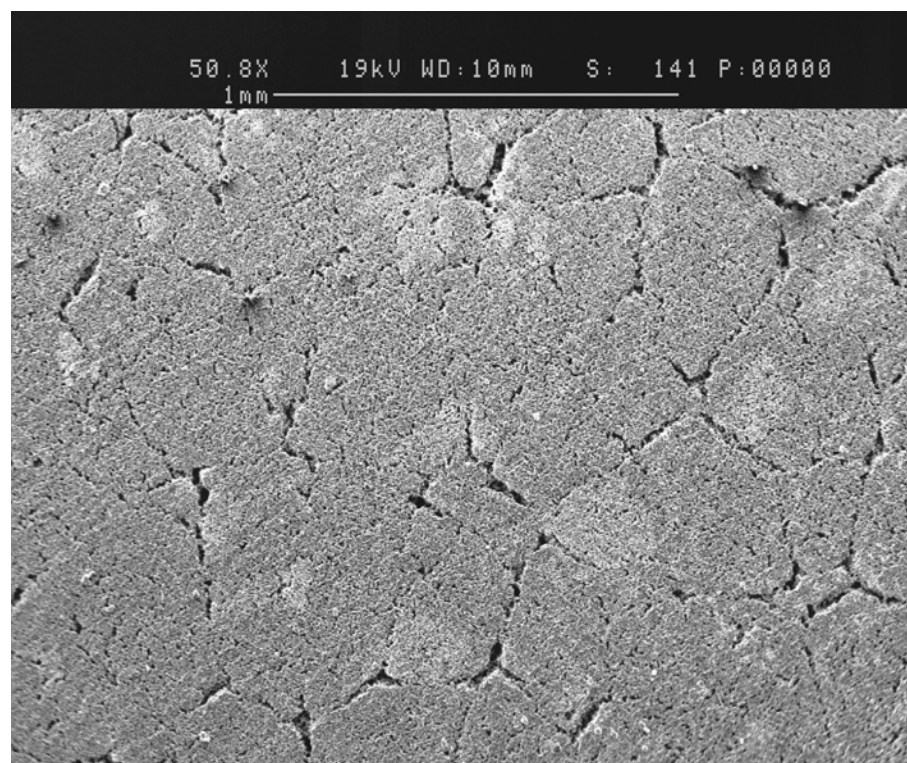


Abbildung 94: Oberfläche einer mit Transfertape hergestellten Membran; Masseverhältnis 70/30; unter Luft entbindert; Schichtdicke gesintert zirka 50  $\mu\text{m}$ .



## 9.9 Liste der Sonderzeichen, Symbole und Abkürzungen

$\alpha_c$	= spezifischer Filterwiderstand des Filterkuchens = 1/Permeabilität des Filterkuchens ( $c$ abgeleitet vom "Cake" = Kuchen)
$\alpha_m$	= Spezifischer Filterwiderstand des Substrats ( $m$ abgeleitet vom "Mold" = (poröse) Form) = $R_m/L_m$
$\Delta p$	= Differenzdruck
$\varepsilon$	= Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten
$\varepsilon_r$	= elektrische Permittivitätszahl des Elektrolyten
$\varepsilon_o$	= Dielektrizitätskonstante
$\phi_c$	= Hohlraumanteil des Filterkuchens ( $c$ abgeleitet vom "Cake" = Kuchen)
$\phi_m$	= Hohlraumanteil des Substrats ( $m$ abgeleitet vom "Mold" = (poröse) Form)
$\eta$	= Dynamische Viskosität des Elektrolyten bzw. des Beschichtungsschlickers
$\lambda_D$	= Dukhin-Zahl = $K_s/K^\infty r_p$
$\kappa$	= Debye-Hückel Parameter = 1/Doppelschichtdicke
$\nu$	= Kinematische Viskosität des Elektrolyten
$\mu_e$	= Elektrophoretische Mobilität (Beweglichkeit) im statischen el. Feld
$\mu_d$	= Dynamische Mobilität
$\pi$	= Kreiszahl Pi
$\rho_l$	= Dichte der Flüssigkeit
$\rho_p$	= Dichte der Partikel
$\rho_r$	= Rohdichte einer Probe
$\sigma$	= Standardabweichung
$\omega$	= Frequenz des angelegten elektrischen Feldes
$\omega^*$	= $\omega \varepsilon_r \varepsilon_o / K^\infty$
$\zeta$	= Zetapotential
$\zeta^*$	= Unkorrigiertes Zetapotential aus der Messung des Accoustosizers
$\emptyset$	= Durchmesser
$a$	= Konstante aus der Regression
$A$	= Filter- bzw. Substratfläche
$b$	= Konstante aus der Regression
$B_c$	= Verhältnis Formfaktor/Tortuositätskonante nach Koenzy-Carmen Modell
$B_e$	= Elektrophoretische Beweglichkeit
$C_{frei}$	= Freier Kohlenstoff, d.h. nicht an Silicium gebunden
$C_{DF}$	= Produkt aus $J$ und $K_p$
$e$	= Elementarladung
$e_i$	= Gegenionenladung
$e_j$	= Partikelladung
$E$	= Elektrisches Feld
$f$	= Korrekturfunktion für die Accoustosizer-Messung
$f_H$	= Henry Konstante, Produkt aus Partikelgröße und Dicke der Doppelschicht

$g$	= Fallbeschleunigung
$g(q)$	= Dimensionslose Funktion von Ladungen und Mobilität des Partikels und der Gegenionen
$G$	= Korrekturfunktion für die Accoustosizer-Messung
$J$	= Verhältnis Volumen Filterkuchen/Volumen Filtrat
$j_P$	= Fluss
$k$	= Boltzmannkonstante
$K_P$	= Spezifische Permeabilität
$K_s$	= Leitfähigkeit der Oberfläche eines Partikels
$K$	= Leitfähigkeit des Elektrolyten
$l_{grün}$	= Schichtdicke grün
$l_{gesintert}$	= Schichtdicke gesintert
$L_c$	= Dicke des Filterkuchens
$L_m$	= Dicke des Substrats
$m$	= Masse eines Partikels
$m_1$	= Trockenmasse des Körpers bei der Archimedis-Methode
$m_2$	= Masse des mit Flüssigkeit gesättigten Körpers in Flüssigkeit
$m_3$	= Masse des mit Flüssigkeit gesättigten Körpers an Luft
$n$	= Anzahl
$P_c$	= Offene Porosität des Filterkuchens
$P_m$	= Offene Porosität des Substrats
$Q$	= Flussrate
$r$	= Partikelradius
$R$	= Korrelationskoeffizient
$r_p$	= Porenradius
$R_m$	= Filterwiderstand des Substrats ( $m$ abgeleitet vom "Mold" = (poröse) Form)
$S_V$	= Volumenspezifische Oberfläche
$T$	= Temperatur
$v_e$	= Elektrophoretische Geschwindigkeit
$v_g$	= Fallgeschwindigkeit
$V_f$	= Gefiltertes Volumen
$x_i$	= Einzelwert
$\bar{x}$	= Mittelwert
$y_i$	= Einzelmesswert
$\bar{y}$	= Mittelwert der Messwerte
$z$	= Ladungszahl
$z_i$	= Berechneter Einzelwert der Regression
$\bar{z}$	= Mittelwert der berechneten Einzelwerte der Regression
BET	= Methode nach "Brunauer, Emmet und Teller" zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Pulvern mittels Stickstoffadsorption
DTA	= Differential Thermoanalyse
EDX	= Energy Dispersive X-ray Analysis

EPD	= Elektrophoretische Deposition
FEREM	= Feldemissionsrasterelektronenmikroskop
FSG	= Feststoffgehalt
IEP	= Isoelektrischer Punkt: pH-Wert, bei dem das Zetapotential Null beträgt
LPS	= "Liquid Phase Sintered": gesintert mit einer schmelzflüssigen Phase
NHMP	= Natriumhexametaphosphat
REM	= Rasterelektronenmikroskop
SA	= Sinteradditiv
SiAlON	= Silicium-Aluminium-Oxynitrid
SiC	= Siliciumcarbid
TGA	= Thermogravimetrische Analyse
YAG	= Yttrium-Aluminium-Granat
YAM	= Yttrium-Aluminiumoxid-Mellilit
YAP	= Yttrium-Aluminium-Perowskit

## 9.10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Struktur einer porösen Kornkeramik	13
Abbildung 2: R-SiC Gefüge	16
Abbildung 3: Gesintertes S-SiC Granulat (FhG-IKTS)	20
Abbildung 4: Ausschnitt aus Abbildung 3	20
Abbildung 5: Quasiternäres System $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$	23
Abbildung 6: Phasendiagramm des Systems $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	24
Abbildung 7: LPS-SiC Gefüge (FhG-IKTS)	27
Abbildung 8: Ungesintertes SiC Pulver gleicher Körnung	27
Abbildung 9: Einordnung der SiC Qualitäten nach der Porenskala	28
Abbildung 10: Anforderungen an Membranen	29
Abbildung 11: Prinzipien der Filtration	30
Abbildung 12: Typische Membranmodule für die Crossflow-Filtration	31
Abbildung 13: Vergleich der Korrosionsbeständigkeit von porösem LPS-SiC und kommerziellem $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Filtermaterial	32
Abbildung 14: Vergleich der Abrasionsbeständigkeit von porösem LPS-SiC und kommerziellem $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Filtermaterial	32
Abbildung 15: Schichtaufbau einer asymmetrischen Struktur	33
Abbildung 16: Schematische Darstellung der wirkenden Kräfte auf ein geladenes Partikel bei der Elektrophorese	34
Abbildung 17: Prinzip des Schlickergießens	37
Abbildung 18: Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit von Korngröße und Packung	39
Abbildung 19: Sedimentationsverhalten in deflokkulierten und koagulierten Suspensionen	43
Abbildung 20: Schematische Darstellung des Zetapotentials	44
Abbildung 21: Porenanteil in Grünkörpern, die über Druckfiltration hergestellt wurden	45
Abbildung 22: Elektrophoretische Mobilität im Fall von unspezifischer und spezifischer Adsorption	46
Abbildung 23: Prinzip der Druckfiltration	52
Abbildung 24: Prinzipskizze der Beschichtungskammer	52
Abbildung 25: Foto der Beschichtungsapparatur	53
Abbildung 26: Prinzipieller Aufbau der EPD-Apparatur	54
Abbildung 27: Skizze zum Aufbau/Ablauf der Tauchbeschichtung	54
Abbildung 28: Illustration des Beschichtungsvorgangs mit Transfertapes	55
Abbildung 29: Sinterregime für die LPS-SiC Membranen	57
Abbildung 30: Definitionen der gemessenen Rauhtiefen	58
Abbildung 31: Darstellung des Messablaufs bei der Schichtdickenbestimmung	59
Abbildung 32: Schematischer Aufbau der Porometermessung	60
Abbildung 33: Prinzipieller Verlauf einer Porometermessung	60
Abbildung 34: Partikelgrößenverteilung des Siliciumcarbids (SiC) im Vergleich mit dem vorgemischten Sinteradditiv (SA) aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )	64
Abbildung 35: Vergleich der Summenkurven aller keramischen Pulver	65

<i>Abbildung 36: Vergleich der Verteilungsdichten aller keramischen Pulver</i>	65
<i>Abbildung 37: Rohstoff-Zetapotentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert</i>	67
<i>Abbildung 38: Zetapotentiale von SiC, Sinteradditiv (SA) und deren Mischung in Abhängigkeit des pH-Werts</i>	67
<i>Abbildung 39: FEREM-Aufnahme von SiC-Partikel belegt mit <math>Al_2O_3</math> und <math>Y_2O_3</math></i>	68
<i>Abbildung 40: Vergrößerte Aufnahme des belegten Korns aus Abbildung 39</i>	69
<i>Abbildung 41: FEREM Aufnahmen von reinem SiC</i>	69
<i>Abbildung 42: Splitttrige Kantenform des SiC Feinanteils</i>	70
<i>Abbildung 43: Einfluss der Vorbehandlung des Sinteradditivs auf das Zetapotential der Suspension</i>	71
<i>Abbildung 44: Partikelgrößenverteilung des reinen Sinteradditivs in Abhängigkeit der Vorbehandlung</i>	71
<i>Abbildung 45: FEREM Aufnahmen eines Agglomerats aus Sinteradditiv mit anhaftenden SiC Partikeln</i>	72
<i>Abbildung 46: FEREM Aufnahmen von Pulverteilchen</i>	72
<i>Abbildung 47: Zusammenfassende Darstellung des Einflusses der Vorbehandlung der Oxide auf das Zetapotential des Sinteradditivs</i>	73
<i>Abbildung 48: Alterung des Schlickers betrachtet beim Zetapotential und beim pH-Wert</i>	73
<i>Abbildung 49: Verlauf des Zetapotentials in Abhängigkeit vom Sinteradditivgehalt</i>	74
<i>Abbildung 50: Dicke der grünen Schicht nach elektrophoretischer Abscheidung</i>	75
<i>Abbildung 51: Abschätzung der Beschichtungszeiten in Abhängigkeit der Schlickerkonzentration</i>	77
<i>Abbildung 52: Auswirkung der Substratdicke auf den Schichtaufbau</i>	78
<i>Abbildung 53: Parameterfeld der Druckfiltration bei einer Substratdicke von 5 mm</i>	79
<i>Abbildung 54: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer gesinterten Membran</i>	80
<i>Abbildung 55: Illustration des Aufwölbens der Probe nach dem Sintern</i>	80
<i>Abbildung 56: Sinterschwindung einer Schicht, die bei 0,6 bar, 45 s</i>	81
<i>Abbildung 57: Sinterschwindung einer Schicht, die bei 1,0 bar, 15 s</i>	81
<i>Abbildung 58: Beispiel von Mehrlagenstrukturen realisiert über die Druckfiltration</i>	82
<i>Abbildung 59: Kalotten für die Schmelzlevitation Ø160mm vor und nach der Beschichtung.</i>	82
<i>Abbildung 60: Schichtdicke der Membran entlang des Querschnitts der Kalotte</i>	83
<i>Abbildung 61: Darstellung der Einflussfaktoren bei der Tauchbeschichtung am Beispiel von 5 mm dicken Substraten</i>	84
<i>Abbildung 62: Differentialthermoanalyse (DTA) eines Transfertapes mit Verhältnis Pulver/Kleber von 60/40.</i>	85
<i>Abbildung 63: Thermogravimetrische Analyse eines Transfertapes mit Verhältnis Pulver/Kleber von 60/40</i>	86
<i>Abbildung 64: Thermogravimetrische Analyse eines Transfertapes mit Verhältnis Pulver/Kleber von 60/40. Vergrößerter Ausschnitt der Masseänderung.</i>	86
<i>Abbildung 65: Gesintertes Transfertape mit Masseverhältnis 70/30</i>	88
<i>Abbildung 66: Gegenüberstellung der Rauigkeit <math>R_{max}</math> des Substrats und der Membranen in Abhängigkeit der Beschichtungsmethoden.</i>	90
<i>Abbildung 67: Gegenüberstellung der Rauigkeit <math>R_z</math> des Substrats und der Membranen in Abhängigkeit der Beschichtungsmethoden</i>	90

<i>Abbildung 68: Gegenüberstellung der Rauigkeit <math>R_a</math> des Substrats und der Membranen in Abhängigkeit der Beschichtungsmethoden</i>	91
<i>Abbildung 69: Porenverteilung der Hg-Porosimetrie für LPS-SiC F500 und F1200</i>	91
<i>Abbildung 70: Porenverteilung der Hg-Porosimetrie für Membranen (F1200) mit Trägermaterial (F500)</i>	92
<i>Abbildung 71: Mittlerer Porendurchmesser über Druckfiltration abgeschiedener Membranen in Abhängigkeit der Parameter.</i>	93
<i>Abbildung 72: Maximaler Porendurchmesser über Druckfiltration abgeschiedener Membranen in Abhängigkeit der Parameter</i>	94
<i>Abbildung 73: Mittlerer Porendurchmesser von Membranen in Abhängigkeit der Beschichtungsmethode</i>	94
<i>Abbildung 74: Maximaler Porendurchmesser von Membranen in Abhängigkeit der Beschichtungsmethode</i>	95
<i>Abbildung 75: Vergleich der Zetapotentiale der Rohstoffe und des Stammschlickers</i>	98
<i>Abbildung 76: Sedimentationshöhe in Abhängigkeit der Zeit</i>	101
<i>Abbildung 77: Modell zur Herleitung des Schichtdickenaufbaus bei der Sedimentation</i>	102
<i>Abbildung 78: Theoretische Schichtdickenbildung allein über Sedimentation für verschiedene Porositäten</i>	103
<i>Abbildung 79: Absinken der Sedimentationsfront im Zeitraum von 15 s für verschiedene Pulverklassen</i>	105
<i>Abbildung 80: Skizze der Probenkammer für der Elektrophorese mit skizzierter, abgeschiedener Schicht</i>	105
<i>Abbildung 81: Näherung an die Messdaten des Parameterfelds mit einer Wurzelfunktion mit Nulldurchgang auf der Ordinatenachse.</i>	107
<i>Abbildung 82: Näherung an die Messdaten des Parameterfelds mit einer Wurzelfunktion ohne Nulldurchgang auf der Ordinatenachse</i>	108
<i>Abbildung 83: Näherung an die Messdaten des Parameterfelds mit einer linearen Funktion mit Nulldurchgang auf der Ordinatenachse</i>	108
<i>Abbildung 84: Näherung an die Messdaten des Parameterfelds mit einer linearen Funktion mit Nulldurchgang auf der Ordinatenachse für verschiedene Substrate</i>	109
<i>Abbildung 85: Druckfiltration mit 0,4 bar; 60s auf Substrat mit 2 mm Dicke, 90 mm Durchmesser.</i>	146
<i>Abbildung 86: Dip-Coating mit 5 Masseprozent auf Substrat mit 2 mm Dicke, 90 mm Durchmesser.</i>	146
<i>Abbildung 87: Transfertape mit Masseverhältnis 70/30 nach Entbindern unter Luft auf Substrat mit 2 mm Dicke, 90 mm Durchmesser.</i>	147
<i>Abbildung 88: Oberfläche einer über Druckfiltration hergestellten Membran 0,8 bar, 45 s</i>	147
<i>Abbildung 89: Oberfläche einer über Druckfiltration hergestellten Membran 0,8 bar, 45 s</i>	148
<i>Abbildung 90: Oberfläche einer über Druckfiltration hergestellten Membran 0,8 bar, 45 s</i>	148
<i>Abbildung 91: Oberfläche einer über Dip-Coating hergestellten Membran</i>	149
<i>Abbildung 92: Oberfläche einer über Dip-Coating hergestellten Membran</i>	149
<i>Abbildung 93: Oberfläche einer mit Transfertape hergestellten Membran</i>	150
<i>Abbildung 94: Oberfläche einer mit Transfertape hergestellten Membran</i>	150

## 9.11 Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Übersicht über die wichtigsten Polytypen des Siliciumcarbids</i>	11
<i>Tabelle 2: Eigenschaften von Siliciumcarbid</i>	12
<i>Tabelle 3: Bindungstypen von Siliciumcarbidkeramik</i>	27
<i>Tabelle 4: Einordnung der Werkstoffe bezüglich ihrer Eigenschaften</i>	29
<i>Tabelle 5: Beispiel einer Zusammensetzung für die Stammsuspension</i>	50
<i>Tabelle 6: Bedingungen für die Entbinderung</i>	56
<i>Tabelle 7: Mittelwerte der Rohdichte und der offenen Porosität der Substrate</i>	63
<i>Tabelle 8: Übersicht der Pulver</i>	64
<i>Tabelle 9: Partikelklassen der Rohstoffe</i>	66
<i>Tabelle 10: Messung der spezifischen Oberfläche des Sinteradditivs in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Yttriumoxids</i>	66
<i>Tabelle 11: Abschätzung der Beschichtungszeiten in Abhängigkeit der Schlickerkonzentration</i>	76
<i>Tabelle 12: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken und deren Fehler bei einem Druck von 0,4 bar</i>	78
<i>Tabelle 13: Übersicht über die im Kennfeld ermittelten Schichtdicken und deren Fehlern</i>	79
<i>Tabelle 14: Gegenüberstellung der Massen- und Volumenverhältnisse der beiden Transfertapearten</i>	85
<i>Tabelle 15: Ergebnisse der <math>C_{\text{frei}}</math> und der Sauerstoffbestimmung</i>	87
<i>Tabelle 16: Mittlere Schwindungen der Transfertapes abhängig vom Masseverhältnis und der Entbinderung.</i>	87
<i>Tabelle 17: Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen</i>	89
<i>Tabelle 18: Abhängigkeit der Messergebnisse von der Probendicke</i>	93
<i>Tabelle 19: Übersicht über die isoelektrischen Punkte</i>	98
<i>Tabelle 20: Umsätze bei der Reaktion der Salzsäure mit dem Yttriumoxid in mol</i>	98
<i>Tabelle 21: Übersicht über die Fitparameter für alle Messdaten</i>	109
<i>Tabelle 22: Berechnung der Größe <math>J</math> aus den Fitparametern</i>	111
<i>Tabelle 23: Abscheideraten der schlickerbasierten Methoden für 5 mm dicke Substrate</i>	116
<i>Tabelle 24: Ermittelte Rohdichten und offene Porositäten der Substrate Ø50 mm</i>	133
<i>Tabelle 25: Ermittelte Rohdichten und offene Porositäten der Substrate Ø90 mm</i>	135
<i>Tabelle 26: Einzel- und Mittelwerte der Schichtdicken bei der Druckfiltration</i>	138
<i>Tabelle 27: Einzelwerte der Schichtdicken bei der Tauchbeschichtung</i>	140
<i>Tabelle 28: Ergebnisse der Entbinderschwindungen bei Transfertapes</i>	141
<i>Tabelle 29: Übersicht über die Schwindungen von Transfertapes</i>	142
<i>Tabelle 30: Berechnete spezifische Widerstände aus den Permeabilitätsmessungen</i>	143
<i>Tabelle 31: Übersicht über die gemessenen Rauhtiefen</i>	144
<i>Tabelle 32: Einzelwerte der Rauhtiefen</i>	144
<i>Tabelle 33: Gemessene Porositäten für Proben der Druckfiltration</i>	145
<i>Tabelle 34: Gemessene Porositäten für Proben der verschiedenen Methoden</i>	145

## **9.12 Gleichungsverzeichnis**

<i>Gleichung 1:</i>	10
<i>Gleichung 2:</i>	10
<i>Gleichung 3:</i>	10
<i>Gleichung 4:</i>	12
<i>Gleichung 5:</i>	12
<i>Gleichung 6:</i>	13
<i>Gleichung 7:</i>	15
<i>Gleichung 8:</i>	16
<i>Gleichung 9:</i>	16
<i>Gleichung 10:</i>	22
<i>Gleichung 11:</i>	22
<i>Gleichung 12:</i>	23
<i>Gleichung 13:</i>	34
<i>Gleichung 14:</i>	34
<i>Gleichung 15:</i>	34
<i>Gleichung 16:</i>	34
<i>Gleichung 17:</i>	34
<i>Gleichung 18:</i>	34
<i>Gleichung 19:</i>	35
<i>Gleichung 20:</i>	35
<i>Gleichung 21:</i>	35
<i>Gleichung 22:</i>	37
<i>Gleichung 23:</i>	37
<i>Gleichung 24:</i>	37
<i>Gleichung 25:</i>	38
<i>Gleichung 26:</i>	38
<i>Gleichung 27:</i>	38
<i>Gleichung 28:</i>	38
<i>Gleichung 29:</i>	38
<i>Gleichung 30:</i>	49
<i>Gleichung 31:</i>	49
<i>Gleichung 32:</i>	49
<i>Gleichung 33:</i>	57
<i>Gleichung 34:</i>	57
<i>Gleichung 35:</i>	59
<i>Gleichung 36:</i>	59
<i>Gleichung 37:</i>	61
<i>Gleichung 38:</i>	61
<i>Gleichung 38:</i>	61



<i>Gleichung 39:</i>	61
<i>Gleichung 40:</i>	61
<i>Gleichung 41:</i>	62
<i>Gleichung 42:</i>	62
<i>Gleichung 43:</i>	63
<i>Gleichung 44:</i>	76
<i>Gleichung 45:</i>	76
<i>Gleichung 46:</i>	76
<i>Gleichung 47:</i>	98
<i>Gleichung 48:</i>	99
<i>Gleichung 49:</i>	99
<i>Gleichung 50:</i>	101
<i>Gleichung 51:</i>	101
<i>Gleichung 52:</i>	102
<i>Gleichung 53:</i>	102
<i>Gleichung 54:</i>	102
<i>Gleichung 55:</i>	102
<i>Gleichung 56:</i>	102
<i>Gleichung 57:</i>	102
<i>Gleichung 58:</i>	103
<i>Gleichung 59:</i>	110
<i>Gleichung 60:</i>	110
<i>Gleichung 61:</i>	110
<i>Gleichung 62:</i>	110
<i>Gleichung 63:</i>	110
<i>Gleichung 64:</i>	113